

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

**Reio Praats**

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE  
RAUD- VÕI KOOBALTFTALOTSÜANIINIGA  
MODIFITSEERITUD KOMPOSIITMATERJALIDEL**

Magistritöö keemia erialal (30EAP)

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots Kaido Tammeveski

**Tartu 2019**

## INFOLEHT

### **Hapniku elektrokeemiline redutseerumine raud- või koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud komposiitmaterjalidel**

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist raud- või koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel ja mitmeseinalistel süsiniknanotorudel põhinevatel komposiitmaterjalidel. Suurema süsiniknanotorude massisuhte korral oli nii aluselises kui ka happelises keskkonnas kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus kui suurema karbiidset päritolu süsinikmaterjali korral. Aktiivseimate katalüsaatormaterjalidega viidi läbi ka stabiilsustestid, mis näitasid, et aluselises keskkonnas oli koobaltit sisaldav materjal väga stabiilne, kuid happelises keskkonnas rauda sisaldav materjal ei näidanud nii head stabiilsust.

**Märksõnad:** hapniku elektrokeemiline redutseerumine, mitte-väärismetallkatalüsaator, raudftalotsüaniin, koobaltftalotsüaniin, mitmeseinalised süsiniknanotorud, karbiidset päritolu süsinikmaterjalid

### **Electrochemical reduction of oxygen on iron and cobalt phthalocyanine modified composite catalysts**

In this master's thesis the electrochemical reduction of oxygen was studied on iron or cobalt phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotube and carbide-derived carbon composite materials. All the materials containing higher weight ratio of multi-walled carbon nanotubes had higher electrocatalytic activity in alkaline and acidic conditions. Stability tests for 1000 potential cycles were carried out with the most electrocatalytically active materials. Cobalt-containing material showed good stability in alkaline conditions, but iron-containing material did not show the best stability in acidic conditions.

**Keywords:** oxygen electroreduction, non-precious metal catalyst, iron phthalocyanine, cobalt phthalocyanine, multi-walled carbon nanotubes, carbide-derived carbon

# SISUKORD

INFOLEHT .....	2
SISSEJUHATUS .....	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	5
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine modifitseeritud süsinikmaterjalidel põhinevatel katalüsaatoritel.....	5
1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanotorudel ja karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel .....	7
2. METOODIKA .....	9
2.1 Kasutatud materjalid .....	9
2.2 Katalüsaatormaterjalide süntees .....	9
2.3 Materjalide pinna ja koostise analüüsid .....	10
2.4 Elektrokeemilised mõõtmised .....	11
3. TULEMUSED JA ARUTELU .....	13
3.1 CDC/CNT/MPc materjalide pinna morfoloogia ja koostis .....	13
3.2 Hapniku redutseerumine CDC/CNT/MPc materjalidel aluselises keskkonnas .....	19
3.3 Hapniku redutseerumine CDC/CNT/MPc materjalidel happelises keskkonnas .....	25
KOKKUVÕTE .....	30
SUMMARY .....	31
KASUTATUD KIRJANDUS .....	32
LISAD.....	38

## SISSEJUHATUS

Taastuvenergeetika on muutunud inimeste suureneva energiatarbimise ning fossiilsete kütuste vähenemisega suuremamahulisemaks kui kunagi varem. See on viinud uute energialiikide kasutuselevõtmisele paljude tehnoloogiate arendamisel. Üks sellistest alternatiivsetest energiaallikatest on vesinik, mida saab kasutada näiteks kütuseelementides [1]. Kütuseelement on seadeldis, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks ja soojuseks. Prootonvahetusmembraaniga ning anioonvahetusmembraaniga kütuseelementide eeliseks on kõrge efektiivsus ning keskkonnasõbralikkus, kuna elemendi töötamisel on lõppsaadusteks veeaur ja soojus.

Hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks kütuseelemendis on vaja katalüsaatoreid. Parimateks katalüsaatoriteks sellele reaktsioonile on plaatina ja selle sulamitel põhinevad materjalid. Plaatina vähene leidumine maakoores on tõstnud selle hinna kõrgeks, mis omakorda tõstab kütuseelemendi hinda. Lisaks madalale hinnale, peab katalüsaator olema stabiilne kütuseelemendi tingimustes, mis on praegu samuti probleemiks. Plaatinal põhinevate katalüsaatormaterjalide asendamiseks uuritakse palju mitteväärismetallidel põhinevaid materjale nagu näiteks erinevad süsiniknanomaterjalid, mida modifitseeritakse erinevate mitteväärismetallide ja lämmastikuga.

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist raud- või koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel ja karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel põhinevatel katalüsaatoritel. Elektrokeemilised uuringud viidi läbi kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Kõige aktiivsemate katalüsaatormaterjalidega tehti ka stabiilsusuuringud. Materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia, röntgendifraktsioonanalüüsi, röntgenfotoelektronspektroskoopia, N<sub>2</sub> adsorptsiooni-desorptsiooni ja mikrolaineplasma aatomemissioon spektroskoopia meetodeid.

Magistritöö eesmärk oli uurida hapniku elektrokeemilist redutseerumist raud- või koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud komposiitmaterjalidel ning aktiivseimate katalüsaatorite stabiilsust nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemusi seostati materjalide füüsikalisel karakteriseerimisel saadud struktuuri ja koostise andmetega.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapnik on üks olulisemaid elemente maakeral ning reageerib standardtingimustel peaaegu kõikide elementidega, peale fluori ja vääriskaaside [2]. Hapniku redutseerumine on üks enimuuritud reaktsioone ning seda kasutatakse energeetikavaldkonnas elektrienergia tootmiseks. Hapniku elektroredutseerumine toimub kütuseelementides ja metall-õhk akudes [3–6]. Hapniku redutseerumisreaktsioon võib kulgeda kaheelektroonse või neljaelektroonse protsessina [2].

Kõige suurem takistus hapniku elektroredutseerumise kasutamisel energeetikas on hapniku kõrge aktivatsioonibarjäär ( $494 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ning seega on vajadus aktiivsete katalüsaatorite järele, mis aitaksid seda aktivatsioonibarjääri ületada [2]. Vesinikperoksiidi tekkimise reaktsioonitee kaudu on aktivatsioonibarjäär  $146 \text{ kJ mol}^{-1}$ , kuid vesinikperoksiid on tugev oksüdeerija ning võib reageerida kütuseelemendis oleva membraani või katalüsaatoritega ning neid lagundada, mistõttu on kaheeletroniline reaktsioonitee nii kütuseelementide kui ka metall-õhk patareide seisukohalt mitte soositud [7]. Neljaelektroonilise reaktsioonitee saavutamiseks on vaja kasutada plaatinal või selle sulamitel põhinevaid katalüsaatoreid, kuid plaatina vähese leidumise tõttu maakoos on tegu väga kalliga metalliga ning selle pärast on vaja leida plaatinalle odavamaid alternatiive [8]. Siiani on uuritud erinevaid vääriskatalüsaatorid ja mittevääriskatalüsaatorid ning nende sulamitel põhinevaid katalüsaatormaterjale, nagu näiteks erinevad siirdemetallid ja lämmastikuga modifitseeritud süsinikmaterjalid, mis siiski pole piisavalt häid tulemusi andnud või pole piisavalt stabiilsed suuremahuliseks kasutamiseks [4,7,8]. Lisaks katalüsaatormaterjalile mõjutab hapniku redutseerumist ka elektrodimaterjal ning lahuse pH [6].

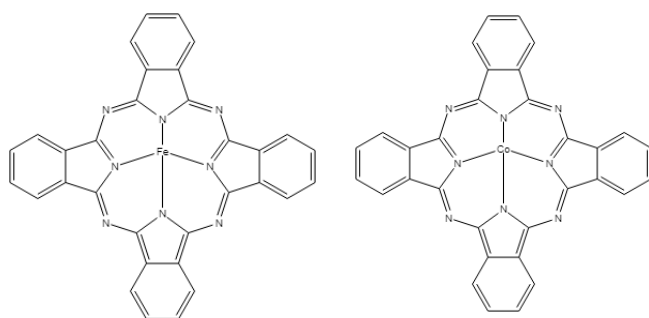
## 1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine modifitseeritud süsinikmaterjalidel põhinevatel katalüsaatoritel

Kütuseelementides ja metall-õhk patareides on enimkasutatud katalüsaatoriteks plaatinal või selle sulamitel põhinevad materjalid [5,9]. Kuigi plaatina kogust kütuseelemendi katoodkatalüsaatorina on suudetud vähendada tänu erinevatele süsinikmaterjalidele rohkem kui poole võrra algsest kogusest, siis endiselt moodustab platinakatalüsaatori hind ligikaudu poole kogu kütuseelemendi hinnast [8]. Probleemi lahendamiseks on võetud kasutusele kaks varianti: kas vähendada plaatina kogust nanostruktuuride ja tuum-kest osakeste kasutamisega või minna üle täielikult platinavabadele katalüsaatoritele [10]. Viimastel aastatel on

katalüsaatorikandjatena või alusmaterjalidena hakanud huvi pakkuma nanostruktuursed süsinikmaterjalid nagu grafeen [11,12], süsinikaerogeelid [13,14] ja süsiniknanofiibrid [15]. Nende sekka kuuluvad ka süsiniknanotorud, millel on hea elektrijuhtivus, kõrge eripind ning hea korrosioonitaluvus [12,16,17]. Puhaste süsiniknanotorude elektronstruktuur on liialt stabiilne hapniku redutseerumise vaheühendite sidumiseks ja elektronide ülekandmiseks ning seetõttu on neid vaja selle reaktsiooni madalamatel ülepingetel läbiviimiseks modifitseerida [4,18]. Üheks elektrokatalüütilise aktiivsuse tõstmise viisiks on lämmastiku sisseviimine süsinikskeletti [11,19,20]. Lämmastikuaatomi asukoht süsinikmaterjali struktuuris mängib olulist rolli, sest see mõjutab lämmastikuaatomite lähedal olevate süsinikaatomite võimet lõhustada hapniku molekuli [21]. Eristatakse viit lämmastikuvormi: püridiinne, pürroolne, grafiitne, püridiinne lämmastikoksiid ja metall-lämmastik rühm. Püridiinse lämmastiku korral asub lämmastikuaatom kuuesüsinikulises tsüklis seotuna 2 süsiniku poolt, pürroolne lämmastik on sarnane püridiinsele lämmastikule, kuid asub 5-liikmelises tsüklis. Püridiinse lämmastikoksiidi korral on lämmastikuaatomiga seotud hapnik, kuid muidu asub N aatom samasuguses tsüklis nagu püridiinse lämmastiku korral. Grafiitne lämmastik on samuti kuueliikmelises heksagonaalses tsüklis, kuid on seotud 3 süsinikuaatomiga [22]. Puudub ühene konsensus aktiivseimate aktiivtsentrite osas, kuid kirjanduses on hapniku elektroredutseermist mõjutavateks aktiivtsentriteks nimetatud püridiinseid, grafiitseid,  $M-N_x$  ja isegi pürroolseid lämmastikrühmi [23–26]. Mitteväärismetallkatalüsaatorite väljatöötamisel on kasutatud erinevaid üleminekumetalle nagu rauda, koobaltit, vaske, kroomi, mangaani ja niklit sisaldavad ühendeid [27–30]. Kõige paremaid tulemusi on siiani andnud rauda ja koobaltit sisaldavad elektrokatalüsaatorid [17,31,32]. Üheks viisiks süsinikmaterjale lämmastiku ja siirdemetallidega dopeerida on kasutada selleks molekule, kus metall-lämmastik koordinatsioonitsenter on juba olemas, näiteks  $MN_4$  makrotsüklilisi ühendeid nagu ftalotsüaniinid ja porfüriinid [33]. Esimest korda hakkas sellega tegelema juba 1960ndate keskel Jasinski [30]. Metalloftalotsüaniinid on makrotsüklilised ühendid, kus molekuli sisestruktuuris on neli lämmastikuaatomit, mis on keskse metalliga koordinatsioonisidemes (joonis 1) [34]. Metalloftalotsüaniinid ja -porfüriinid on huvipakkuvad eelkõige oma hea katalüütilise aktiivsuse, odava prekursormaterjali ning kõrge metanooli taluvuse tõttu [34–36]. Elektrokatalüütilist aktiivsust nende materjalide puhul seostatakse tihti  $M-N_4$  rühmaga, mis on nende struktuuri alustala ja seega arvatakse olevat ka aktiivtsentriks hapniku redutseerumisel [3]. Raudftalotsüaniini puhul on peamisteks aktiivtsentriteks pakutud  $FeN_4$  ja  $FeN_{2+2}$  rühmi [37]. Sarnaste tsentrite olemasolu on täheldatud ka koobaltit sisaldavate makrotsükliliste

ühendite korral, kus  $\text{CoN}_x$  tsentrites toimub 4-elektroniline hapniku redutseerumine [38]. Kuigi rauda sisaldavad makrotsüklilised ühendid omavad paremat elektrokatalüütilist aktiivsust, siis koobaltit sisaldavad makrotsüklilised ühendid on kütuseelemendi tingimustes stabiilsemad [34,39]. Üldiselt toimub teiste metalloftalotsüaniinide korral 2-elektroniline hapniku redutseerumine, kuid on täheldatud ka neljaelektronilist hapniku elektroredutseerumist [40].

Kehva elektrijuhtivuse tõttu on nendest katalüsaatormaterjali valmistamiseks vaja kasutada elektrit juhtivat alusmaterjali, millele metalloftalotsüaniinid sadestatakse [18,36]. Laialt levinud meetod metalloftalotsüaniinide elektrokatalüütilise aktiivsuse ja stabiilsuse tõstmiseks on pürolüüs inertgaasi keskkonnas [16,41]. Pürolüüsi käigus muutub materjalide  $\text{M-N}_x$  struktuur, lisaks sellele muutub ka süsinikmaterjali struktuur, kuid siiski pole jõutud ühesele arusaamale milline oleks kõige sobivam temperatuur selleks [42,43]. Kõige enam on pürolüüsiks kasutatud temperatuurivahemikku 550-900 °C [16,42,44]. Makrotsükliliste ühendite lagunemine algab juba 400 °C juures ning täielikul lagunemisel umbes 800 °C juures tekib kõige rohkem püridiinset ja M-N tüüpi lämmastikku [38,43]. Siiski pole kõige olulisem tekkivate  $\text{M-N}_x$  tsentrite arv, vaid ka kogu lämmastiku hulk materjalis ja erinevate lämmastikuvormide suhteline sisaldus [43]. Pürolüüsi käigus tekivad erinevad  $\text{M-N}_x$  aktiivtsentrid, mida on täheldanud paljud töörühmad, eesotsas Yeageri jt ja Dodelet jt poolt [38,45,46] või metallivabad aktiivtsentrid, kus metalli roll on ainult selle aktiivtsentri tekkimisel [47].



Joonis 1. Raud(II) – ja koobalt(II) ftalotsüaniinide struktuur.

### 1.3 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsiniknanotorudel ja karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel

Süsiniknanotorud on sisuliselt rulli keeratud grafeeni liistakud, mida on mitmeid liike vastavalt rullikeeratud „grafeeniliistakute“ arvule: üheseinalised, kus on üks grafeenikiht rulli keeratud, kaheseinalised, kus on kaks grafeenikihti üksteise otsa rulli keeratud ja mitmeseinalised süsiniknanotorud, kus on rohkem kui kaks grafeenikihti rulli keeratud [48]. Süsiniknanotorud on keemiliselt vastupidavad, hea elektrijuhtivusega ja suure eripinnaga materjal, mis on nende

kasutamisel kütuseelemendi tingimustes äärmiselt oluline [49]. Siiani on parimat aktiivsust hapniku redutseerumisel näidanud mitmeseinalisi süsiniknanotorusid sisaldavad materjalid, mida on modifitseeritud erinevate metallidega või dopeeritud lämmastikuga [29,50–53]. Puhtad süsinikmaterjalid omavad ka mõningast aktiivsust aluselises keskkonnas, kuid modifitseerimata süsinikmaterjal happelises keskkonnas katalüüsib ainult 2-elektronilist hapniku redutseerumist ehk vesinikperoksiidi teket [54,55]. Nanotorude sünteesil võib materjali sisse jääda metalli nanoosakesi, mistõttu on vaja neid järeltöödelda hapete või tugevate oksüdeerijatega. Selline agressiivsete reagentidega töötlemine, aga kahjustab materjali struktuuri ning muudab süsiniknanotorud lühemaks, seega tuleb ka seda protsessi optimeerida [56].

Kütuseelemendi tingimustes on katalüsaatori aktiivsuse deskriptoriteks seega elektrijuhtivus, suur hulk hõlpsasti ligipääsetavaid aktiivtsentreid, keemiline stabiilsus ning efektiivne massiülekanne. Aktiivtsentrite arvu tõstmiseks ning massiülekande hõlbustamiseks on nutikas viis kasutada suure poorsusega materjale [57,58]. Üheks selliseks lähtematerjaliks on karbiidset päritolu süsinikmaterjalid, mis on metallikarbiididest sünteesitud amorfseid süsinikud, mille põhiliseks eeliseks on suur eripind (isegi üle  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), hästi reprodutseeritav sünteesiprotsess ning mikro- ja mesopoorus [20,59,60]. Kuna M-N<sub>x</sub> tsentrid arvatakse pürolüüsitud materjalides asuvat just mikropoorides, on see väga oluliseks sekundaarseks aktiivsuse deskriptoriks mitte-väärismetallkatalüsaatorite puhul [61]. Kui teiste materjalide korral on keerulisem kontrollida poorsust ja struktuuri, siis karbiidset päritolu süsinikmaterjalide puhul on see sünteesitingumuste ja lähtekarbiididega lihtsasti kontrollitav [20,60,62,63]. Lähtekarbiididest kõrgetemperatuurisel klooriga töötlemisel metalliaatomite eemaldamine tekitab süsinikstruktuuri tühimikud ning hiljem süsinikvõre kokkuvarisemisel tekib mikroporne amorfne struktuur [60]. Selline kontroll struktuuri ja poorsuse üle avab võimaluse modifitseerida pooride täitmise teel materjale muude aktiivtsentreid moodustavate ühenditega nagu lämmastiku, ftalotsüaniinide ja teiste makrotsükliliste ühendite, erinevate mitteväärismetallide ning eelnimetatute kombinatsioonidega [20,59,64–66]. Varasemalt on kasutatud mitmetes töödes nii süsiniknanotorusid [11,15,16,67,68], karbiidset päritolu süsinikmaterjale [59,69–71] kui ka nende komposiitmaterjale [20,72].



## 2. METOODIKA

### 2.1 Kasutatud materjalid

Üheks töös kasutatud materjaliks olid mitmeseinalised süsiniknanotorud (ingl k *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT, Nanocyl, Belgia), mida oli vaja enne nende kasutamist puhastada nanotorude sünteesi käigus kasutatavatest metallkatalüsaatoritest, kuna jääkained mõjutavad materjali elektrokatalüütilist aktiivsust ning sünteesiprotsessil tekkivaid aktiivtsentreid [56,73]. Samuti on täheldatud, et süsiniknanotorude töötlemine oksüdeeriva reagentiga muudab nende struktuuri: vähendab nanotorude pikkust, teeb sisselõikeid struktuuri ja lisab sinna rühmi, mis aitavad kaasa edasisele materjali modifitseerimisele [56]. Samuti ei oleks jääkainete sisalduse tõttu korrektne hinnata nanotorude ja materjalide modifitseerimise mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele. Käesolevas töös kasutati nanotorude jääkainetest puhastamiseks varasemalt välja töötatud meetodit [74]. Kõigepealt kaaluti 250 mg mitmeseinalisi süsiniknanotorusid, mis pandi ümarkolbi. Seejärel lisati kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1-le segu, kuumutati  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -ni ja hoiti sellel temperatuuril 2 tundi, misjärel tõsteti temperatuur  $80\text{ }^\circ\text{C}$ -ni ja hoiti konstantsena 2 tundi. Kogu protsessi vältel segati seda segu magnetsegajal. Pärast kuumutamise lõppu lisati ümarkolbi Milli-Q vett ning jäeti jahtuma. Segu jahtudes pesti see hapetest vaakumfiltril Milli-Q veega ning töödeldud nanotorud kuivatati  $60\text{ }^\circ\text{C}$  juures.

Komposiitmaterjali valmistamiseks kasutati kahte erinevat karbiidset päritolu süsinikmaterjali (ingl k *carbide-derived carbon*, CDC), mis soetati Skeleton Technologies OÜ-st. CDC materjalid sünteesiti titaankarbiidist ( $\text{TiCDC}$ ) ja ränikarbiidist ( $\text{SiCDC}$ ).

### 2.2 Katalüsaatormaterjalide süntees

CDC/MWCNT komposiitmaterjali sünteesiks kaaluti neid 60 mg kolme erineva massisuhtega (1:3, 1:1 ja 3:1), misjärel lisati 60 mg raud- või koobaltftalotsüaniini ( $\text{FePc}$  või  $\text{CoPc}$ ) tehes komposiitmaterjali ja metalloftalotsüaniini algseks suhtes 1:1. Seejärel disperseeriti 120 mg materjalide segu isopropanoolis 1,5 tundi. Saadud homogeenne suspensioon kuivatati vaakumis  $60\text{ }^\circ\text{C}$  juures. Kuivatatud materjalide pulbrit pürolüüsiiti kvartsist toruahjus inertgaasi keskkonnas  $800\text{ }^\circ\text{C}$  juures 2 tundi. Materjalid lükati kuumutustsooni ja eemaldati sealt järsult, et katalüsaatormaterjalide pürolüüsiaeg oleks täpselt 2 tundi. Saadud katalüsaatormaterjalide puhastamiseks mitteaktiivsetest lämmastiku ja metallivormidest pesti neid 50 ml-s  $0,5\text{ M}$   $\text{HNO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 segus  $50\text{ }^\circ\text{C}$  juures 8 tundi ning loputati hapetest Milli-Q veega. Saadud

materjalid kuivatati 60 °C juures ning pürolüüsi teistkordselt eelnevalt kirjeldatud pürolüüsiprotsessi kasutades. Saadud katalüsaatormaterjalide tähistused on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Käesolevas töös uuritud katalüsaatormaterjalid.

<b>TiCDC/CNT/FePc materjalid</b>	<b>TiCDC/CNT/CoPc materjalid</b>	<b>SiCDC/CNT/FePc materjalid</b>	<b>SiCDC/CNT/CoPc materjalid</b>
TiCDC/CNT(1:3)/ FePc	TiCDC/CNT(1:3)/ CoPc	SiCDC/CNT(1:3)/ FePc	SiCDC/CNT(1:3)/ CoPc
TiCDC/CNT(1:1)/ FePc	TiCDC/CNT(1:1)/ CoPc	SiCDC/CNT(3:1)/ FePc	SiCDC/CNT(1:1)/ CoPc
TiCDC/CNT(3:1)/ FePc	TiCDC/CNT(3:1)/ CoPc	SiCDC/CNT(3:1)/ FePc	SiCDC/CNT(3:1)/ CoPc

## 2.3 Materjalide pinna ja koostise analüüsid

Materjalide pinnamorfoloogia uuringuks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (ingl k *scanning electron microscopy*, SEM) Helios TM NanoLab 600 (FEI). Üldise elementsisalduse uurimiseks kasutati energiadispersiivset röntgenmikroanalüsaatorit (SEM-EDX) Helios Nanolab 600, mille küljes oli 50 mm<sup>2</sup> X-Max SD detektor (Oxford Instruments).

Uuritavate materjalide kristallilisust ja faasilist koostist uuriti röntgendifraktsioonanalüüsi (ingl k *X-ray diffraction*, XRD) käigus Bruker D8 Advanced difraktomeetriga kasutades nikkelfiltreeritud Cu K $\alpha$  kiirgust ja LynxEye detektorit. Kiirgust koguti vahemikus 5- 90°2 $\theta$  sammuga 0.013°2 $\theta$  173s kogumisaega.

Materjalide pinnakoostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopilisel (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) meetodil SCIENTA SES-100 spektromeetrit kasutades. Suspensioon uuritavate materjalidega kanti ühtlase kihina varem puhastatud ränialusele (1,21 cm<sup>2</sup>) ning kuivatati. XPS mõõtmisteks kasutati polükromaatset kahe anoodiga varustatud röntgentoru (XR3E2), mille karakteristikud energiad olid 1253,6 eV (Mg K $\alpha$ 1,2, FWHM 0,68 eV) ning 1486,6 eV (Al K $\alpha$ 1,2, FWHM 0,83 eV). Energiaallika võimsuseks oli 300 W ning analüüsikambri rõhk alla 10<sup>-9</sup> torri. Ülevaatespektrid registreeriti seoseenergiate vahemikus 900 – 0 eV, kus primaarkiire energia oli 200 eV ja samm 0,5 eV. Kõrglahutusspektrite registreerimiseks kasutati primaarkiire energiat 200 eV sammuga 0,1 eV.

Materjalide elementkoostise uurimiseks kasutati mikrolaineplasma aatomemissioon spektroskoopia (ingl k *microwave plasma atomic emission spectroscopy*, MP-AES) meetodit. Enne analüüsi läbiviimist lahustati proovid Anton Par Multiwave Pro mikrolaineahju abil, mis kasutas 24HVT50 rootorit. 10 mg proovi kaaluti teflonist lahustamisanumasse, millele lisati 4 ml 35% HCl (Carl Roth ROTIPURAN Supra) ja 2 ml 69% HNO<sub>3</sub> (Carl Roth ROTIPURAN Supra) lahust. Pärast esialgse reaktsiooni vaibumist lisati 0,1 ml HF (Carl Roth ROTIPURAN Supra) lahust, anumad suleti ning asetati mikrolaineahju. Lahustamine toimus järgneva temperatuurikontrollitud programmi alusel: 15 minuti jooksul tõsteti temperatuur 120 °C ning hoiti 2 minutit, seejärel tõsteti temperatuur 5 minuti jooksul 180 °C ja hoiti 3 minutit ning viimases etapis tõsteti temperatuur 3 minuti jooksul 200 °C ja hoiti 15 minutit. Pärast seda lahused tsentrifuugiti lahustumatute jääkide eraldamiseks ning lahjendati kasutades 2% HNO<sub>3</sub> lahust. Co, Fe ja Ti sisaldused lahustatud proovides määrati Agilent 4210 MP-AES-i kasutades.

Katalüsaatormaterjalide eripinna ja pooride suurusjaotuse määramiseks viidi läbi N<sub>2</sub> adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs lämmastiku keemistemperatuuril (77K) kasutades NOVAtouch LX2 instrumenti (Quantachrome Instruments). Materjalide eripind ( $S_{\text{BET}}$ ) arvutati N<sub>2</sub> adsorptsiooni-desorptsiooni andmetest kasutades Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooriat. Kogu pooriruumala arvutati kasutades  $P/P_0$  väärtust 0,97. Pooride suurusjaotuse ja eripinna arvutamiseks N<sub>2</sub> adsorptsiooni-desorptsiooni isothermidest kasutati lõhe tüüpi pooride jaoks QS-DFT (ingl k *Quenched Solid Density Functional Theory*) mudelit.

## 2.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit, kus tööelektroodina kasutati katalüsaatormaterjaliga kaetud teflonsilindrisse pressitud klaassüsinikelektroode (GC-20SS, Tokai Carbon,  $A = 0,2 \text{ cm}^2$ ). Elektroodide puhastamiseks lihviti klaassüsiniku pinda liivapaberiga (P600) ja seejärel poleeriti peegelsiledaks kasutades 1 ja 0,3 µm osakese suurusega alumiiniumoksiidi pulbrit (Buehler). Lõpliku puhtuse saavutamiseks töödeldi elektroode isopropanooli ja Milli-Q veega ultrahelivannis 5 minutit. Katalüsaatormaterjalide elektroodi pinnale kandmiseks valmistati suspensioonid. Aluselises keskkonnas mõõtmiseks valmistati suspensioon isopropanoolis ja Milli-Q vees (5:1) kontsentratsiooniga 1 mg ml<sup>-1</sup> sisaldades Nafioni (Sigma-Aldrich) 1,4% lahusest. 20 µl suspensiooni kanti elektroodidele 5 µl kaupa, saades seega materjali koguseks

elektroodil  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ . Happelises keskkonnas mõõtmisel valmistati suspensioon etanoolist, Milli-Q veest ja lisati Nafioni lahust, materjali koguseks elektroodil oli  $0,75 \text{ mg cm}^{-2}$ .

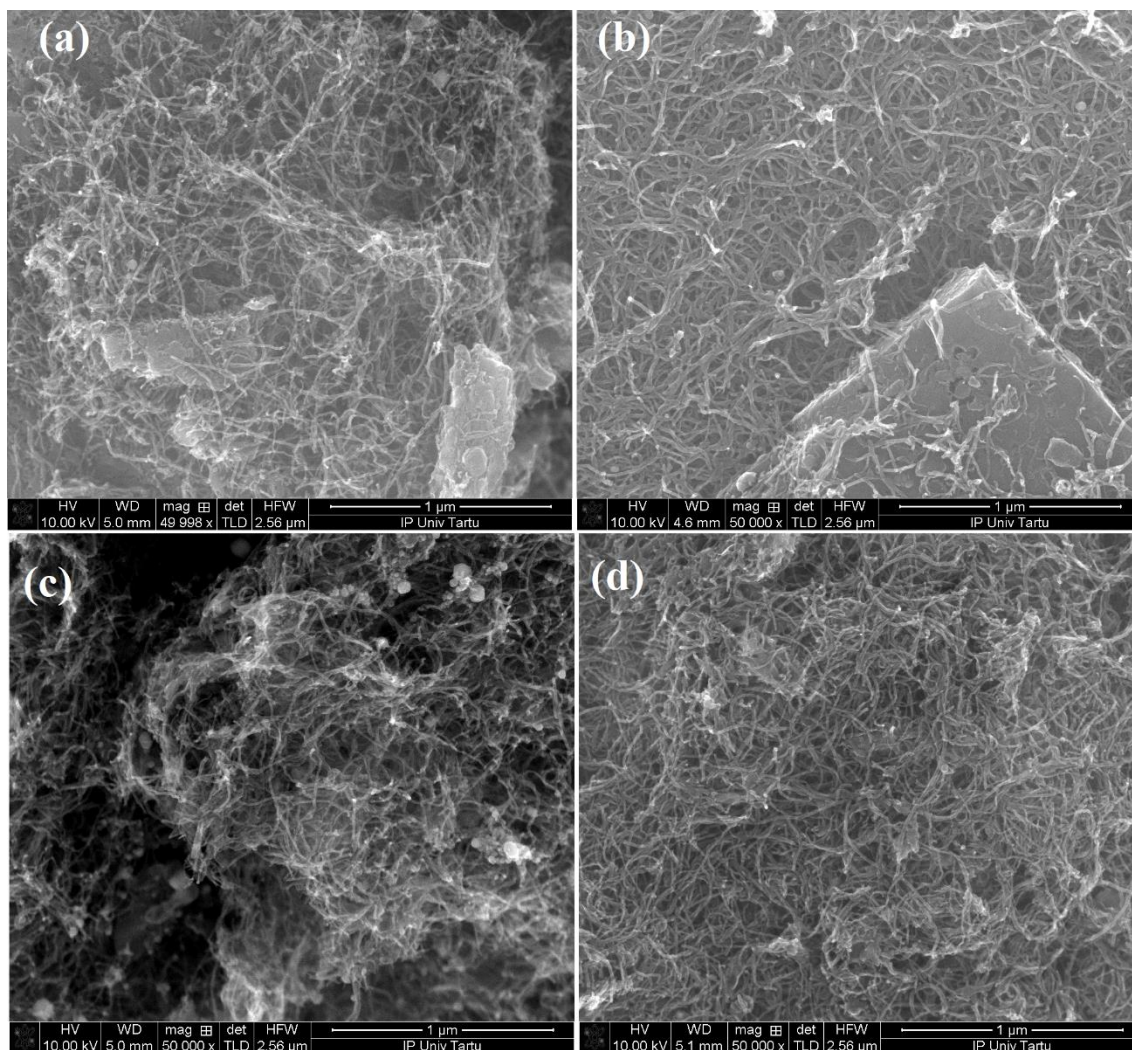
Elektroodi pöörlemise kontrollimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi seadet EDI101, mille pöörlemiskiirusi muudeti kiiruse reguleerimise seadme CTV101 abil. Elektroodi pöörlemiskiirusteks ( $\omega$ ) olid 3600, 2500, 1600, 900 ja 400 pöört minutis. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi potentsiodünaamilisel meetodil potentsiaali laotuskiirusel ( $\nu$ )  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Stabiilsuseksperiment viidi läbi tsükleerides elektroode 1000 tsükli ning iga 100 tsükli järel registreeriti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel  $1600 \text{ p min}^{-1}$ .

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi viiekaelalises 100 ml mõõterakus kasutades  $0,1 \text{ M KOH}$  lahust või  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  lahust toatemperatuuril. Mõõtelahuseid küllastati hapnikuga (99,999% AGA) või argooniga (99,999% AGA) ning pidev gaasivool tagati lahuse kohal kogu eksperimendi vältel. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kalomelelektroodi, mistõttu on kõik potentsiaalid toodud selle elektroodi suhtes. Klaasfiltriga lahusest eraldatud Pt-traati kasutati abielektroodina. Elektroodide polariseerimiseks kasutati PGSTAT30 (Eco Chemie B.V., Holland) potentsiostaati, mille tööd juhiti arvutitarkvara NOVA 2.1.4 poolt.

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

#### 3.1 CDC/CNT/MPc materjalide pinna morfoloogia ja koostis

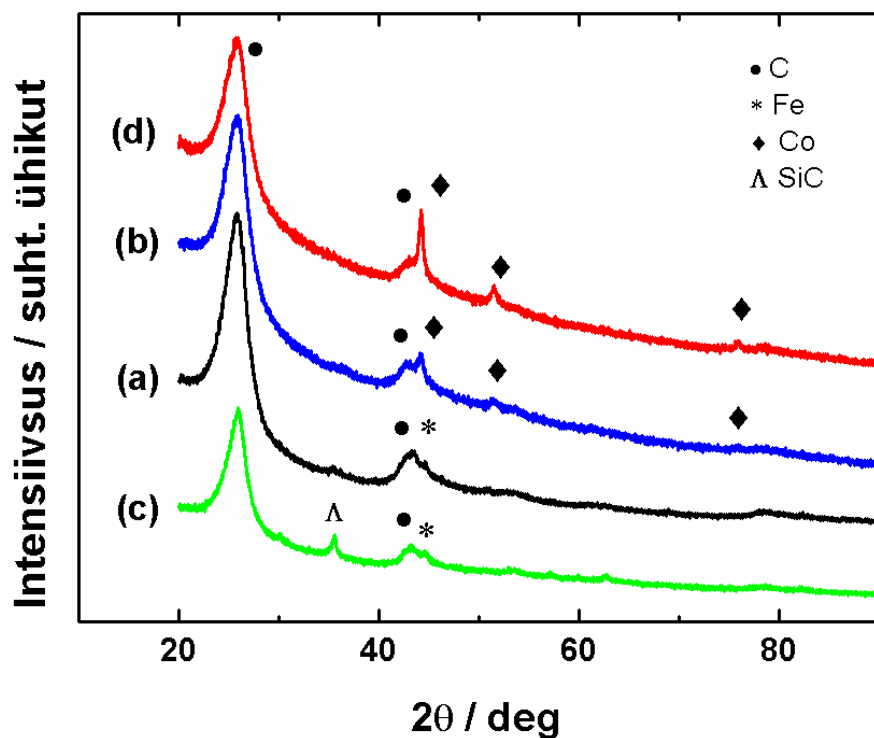
Katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia meetodit, mikrofotod on toodud joonistel 2a TiCDC/CNT(1:3)/FePc, 2b TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, 2c siCDC/CNT(1:3)/FePc, 2d SiCDC/CNT(1:3)/CoPc. Kõikidel SEM piltidel on selgelt tuvastatavad süsiniknanotorud, mis on ühtlaselt jaotunud ning moodustanud poorse võrgustiku CDC terakeste vahel. Samuti on näha väikseid karbiidset päritolu süsinikmaterjali terakesi ning heledad täpikesed kõikidel mikrofotodel on metalli nanoosakesed. Joonisel 2b on näha suuremat siledapinnalist osakest, mis on tükike CDC materjalist. Kõikidel joonistel on märgata, et süsiniknanotorude vahel on lisaks väiksematele pooridele ka suuremad kanalid, mis on umbes 100 nanomeetrise läbimõõduga.



**Joonis 2.** SEM mikrofotod (a) TiCDC/CNT(1:3)/FePc, (b) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, (c) SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja (d) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalidest.

Materjalide kristallograafilise struktuuri uurimiseks viidi läbi röntgendifraktsioonanalüüs, mille tulemuse on näha joonisel 3. Difraktsioonipildilt on näha  $26,5^\circ$  juures grafiidipiiki, mis kuulub süsiniknanotorudele ja grafiitse süsinikule. Samuti võib  $44,2^\circ$  juures olevat piiki seostada grafiitse süsiniku ning süsiniknanotorudega. Joonisel 3 on  $44,5^\circ$  juures piigid (kõverad a ja c), mida saab seostada raua osakestega. Joonisel 3 kõveral c on näha piiki  $35,5^\circ$  juures, mis vastab materjalisse jäänud ränikarbiidile. Joonisel 3 kõveratel b ja d on  $44,5^\circ$ ,  $51,4^\circ$  ja  $76^\circ$  juures näha piike, mida saab seostada koobalti osakestega.

XPS meetodit kasutati elementide sisalduste uurimiseks katalüsaatormaterjalide pindmises kihis, mille tulemused on iga seeria aktiivseima materjali kohta toodud joonistel 4-7. Kõikide materjalide XPS ülevaatespektritelt on näha N1s piiki  $398,2\text{ eV}$  juures, O1s piiki  $532,1\text{ eV}$  juures ja C1s piiki  $284,8\text{ eV}$  juures. Joonistel 4a, 4d, 6a ja 6d ei ole võimalik tuvastada  $710\text{ eV}$  juures asuvat Fe2p piiki, kuna raua sisaldus materjalides on väga madal, ligikaudu  $0,07\%$  TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjalis ja  $0,09\%$  SiCDC/CNT(1:3)/FePc materjalis. Joonistel 5a, 5d, 7a ja 7d esineb  $780\text{ eV}$  juures Co2p piik, mille alusel saadi koobalti pindsisalduseks vastavalt  $0,36\%$  ja  $0,55\%$ . Varasemalt saadud tulemuste põhjal vähendab järeltöötlemine hapetes inaktiivsete metallitsentrite sisaldust, mida kinnitavad ka käesolevad tulemused madala metallide pindsisalduse kohta võrreldes varasemate töödega [20,21,59].



**Joonis 3.** (a) TiCDC/CNT(1:3)/FePc, (b) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, (c) SiCDC/CNT(1:3)/FePc, (d) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalide XRD analüüsi tulemused.

Joonistel 4b, 5b, 6b ja 7b on näha C1s kõrglahutussspektrit, kust on võimalik eraldada kuut süsinikuvormi: C=C (284,3 eV), C-C (285,1 eV), C-O (286,6 eV), C=O (287,8 eV),  $\pi-\pi^*$  (290,8 eV) ja karbiidne süsinik (283 eV). Tabelis 2 ja joonistel 4c, 5c, 6c ja 7c on toodud aktiivseimate materjalide lämmastiku üldine sisaldus pindmises kihis, mida sai lahutada 5 lämmastiku vormiks Me-N<sub>x</sub> (399,4 eV), grafiitne-N (402,6 eV), püridiinne-N-oksiid (405 eV), püridiinne-N (398,4 eV) ja pürroolne-N (400,8 eV). Samuti on tabelis 2 toodud erinevate lämmastikuvormide suhteline sisaldus. Koobaltit sisaldavatel katalüsaatoritel oli üldine lämmastiku sisaldus kõrgem kui rauda sisaldavatel katalüsaatoritel, mis näitab, et metallil on oluline roll lämmastikutsentrite moodustumisel. Elektrokatalüütiliselt kõige aktiivsemaks peetavat püridiinset lämmastikku oli kõikides materjalides üle 30%. Pürroolse lämmastiku ja M-N<sub>x</sub> suhteline sisaldus oli ainult natuke madalam püridiinse lämmastiku sisaldusest. Grafiitset lämmastikku ja püridiinset lämmastikoksiidi oli materjalides 2-8% vahemikus.

Tabel 2. Lämmastiku üldine ja erinevate lämmastikuvormide suhteline sisaldus materjalide pindmises kihis.

Katalüsaator	Lämmastiku üldsisaldus	Me-N <sub>x</sub>	Grafiitne-N	NO	Püridiinne-N	Pürroolne-N
TiCDC/CNT(1:3)/FePc	0,99 at%	26%	8%	8%	30%	28%
TiCDC/CNT(1:3)/CoPc	1,89 at%	23%	5%	7%	32%	33%
SiCDC/CNT(1:3)/FePc	1,35 at%	24%	6%	2%	36%	32%
SiCDC/CNT(1:3)/CoPc	2,54 at%	17%	8%	8%	35%	32%

Joonis 8 näitab TiCDC/CNT (1:3)/FePc, TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalide pooride suurusjaotusi, kus on võimalik tuvastada nelja maksimumi 0,8 nm, 3,4 nm, 15,2 nm ja 20 nm juures. Rauda sisaldavatel materjalidel on lisapiigid 1,8 nm ja 5,2 nm juures. Võrreldes algsete CDC materjalide pooride ruumalaga (TiCDC korral 0,618 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ja SiCDC korral 0,621 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), on modifitseeritud materjalide mikropoorsus vähenenud ning on tekkinud hapniku transpordiks hea mikro- ja mesopoorsuse suhe.

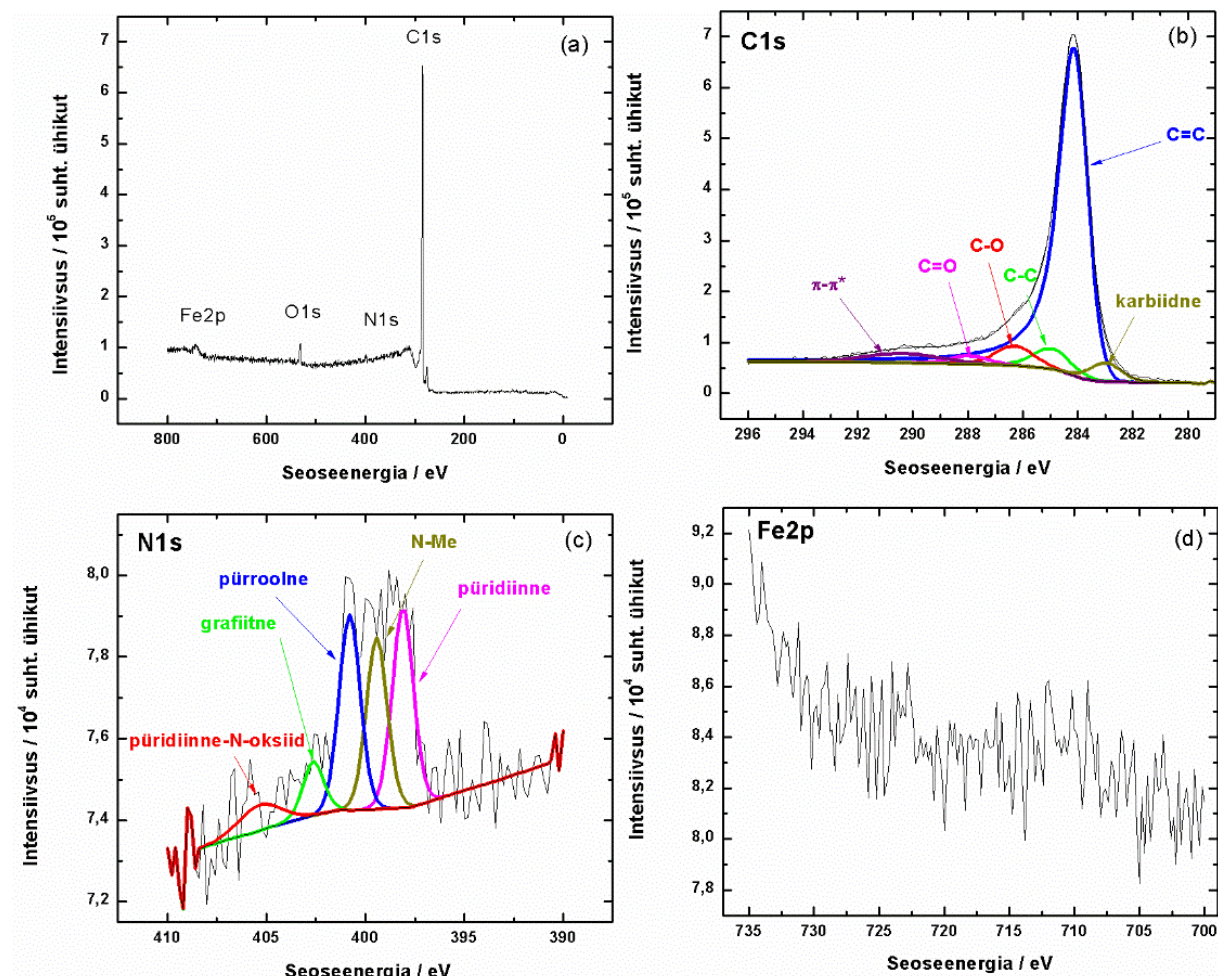
Tabelis 3 on toodud materjalide TiCDC/CNT (1:3)/FePc, TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, SiCDC/CNT(1:3)/FePc, SiCDC/CNT(1:3)/CoPc ja lisaks algsete karbiidset päritolu süsinikmaterjalide eripind, pooride koguruumala ning mikropooride ruumala. Tulemustest on näha, et eripind ja mikropoorsus on modifitseerimise käigus vähenenud. Rauda sisaldavatel



materjalidel on natuke suurem eripind ning pooride ruumala kui koobaltit sisaldavatel materjalidel. Samas kui võrrelda algsete CDC materjalidega, siis on kõik karakteristikud vähenenud. Selle põhjuseks on makrotsükliliste ühendite lagunemisel tekkiva materjali poolt pooride osaline blokeerimine, sh. aktiivtsentrite teke mikropooridesse [59].

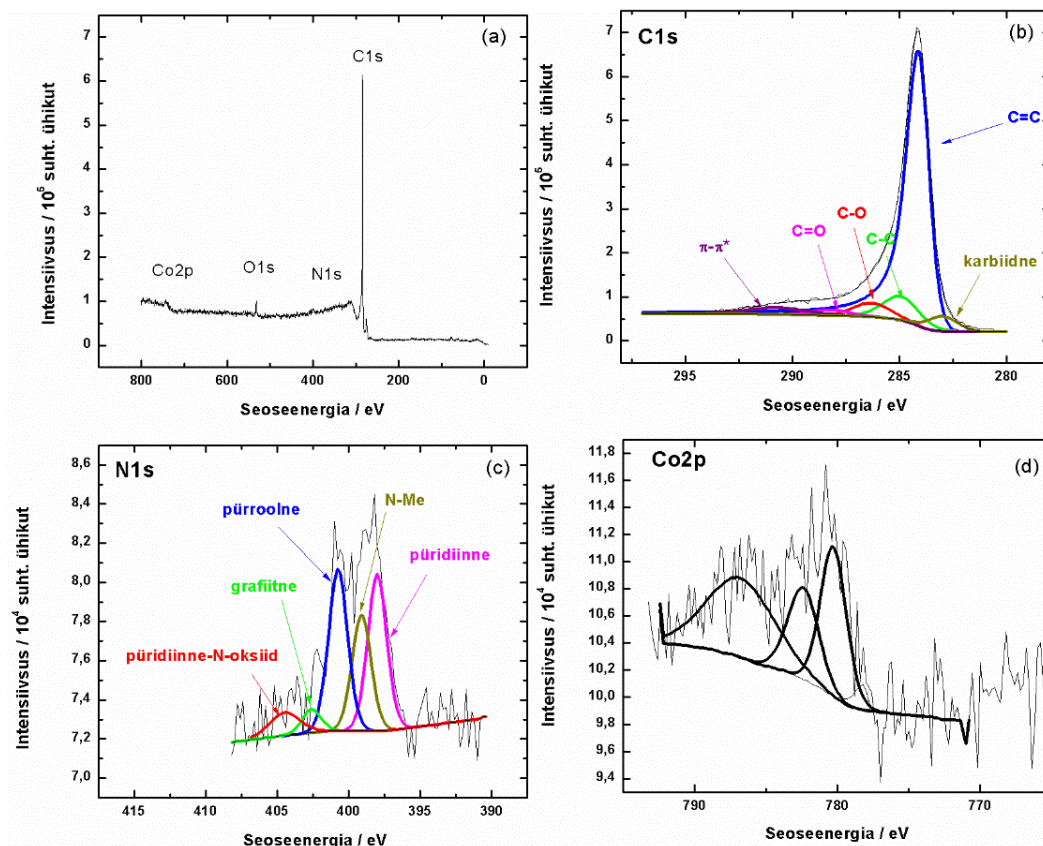
Tabel 3. Materjalide eripind ja poorsusega seotud karakteristikud

Katalüsaator	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{\text{DFT}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{tot}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\mu}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
TiCDC	1477	1505	0,721	0,618
SiCDC	1548	1420	0,826	0,621
TiCDC/CNT(1:3)/FePc	572	598	0,56	0,19
TiCDC/CNT(1:3)/CoPc	285	299	0,35	0,1
SiCDC/CNT(1:3)/FePc	357	369	0,57	0,11
SiCDC/CNT(1:3)/CoPc	335	327	0,42	0,11

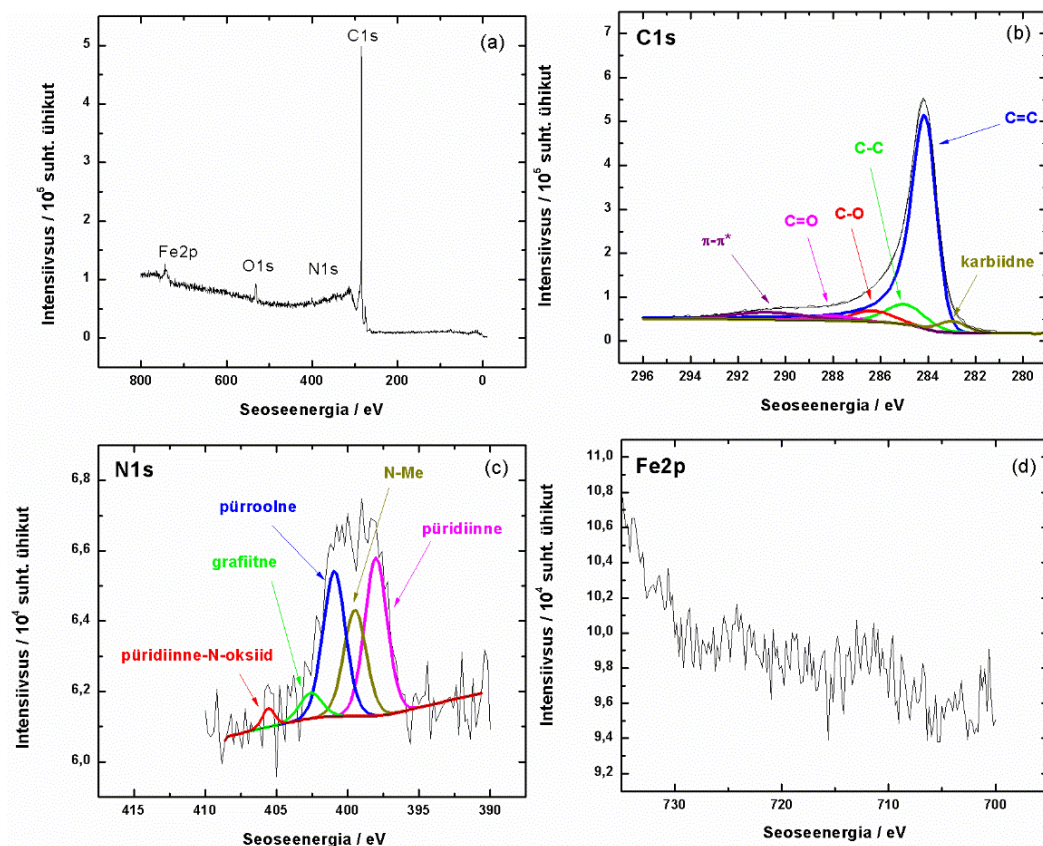


Joonis 4. TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjali XPS ülevaate- ja kõrglahutusspektrid.

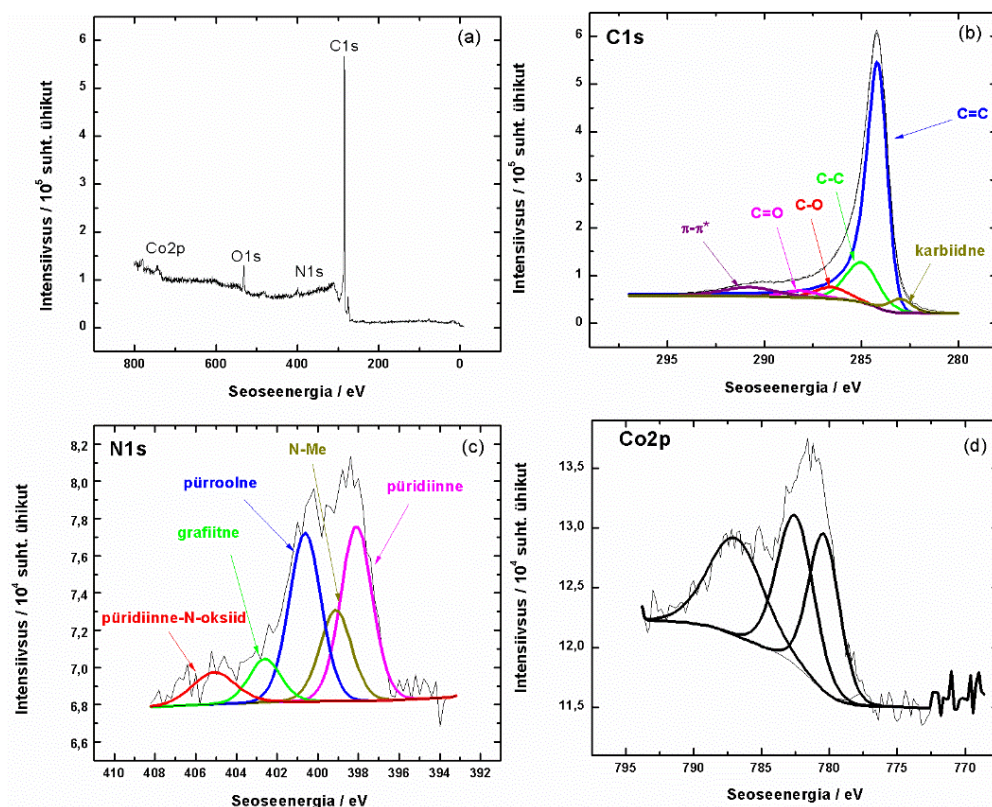




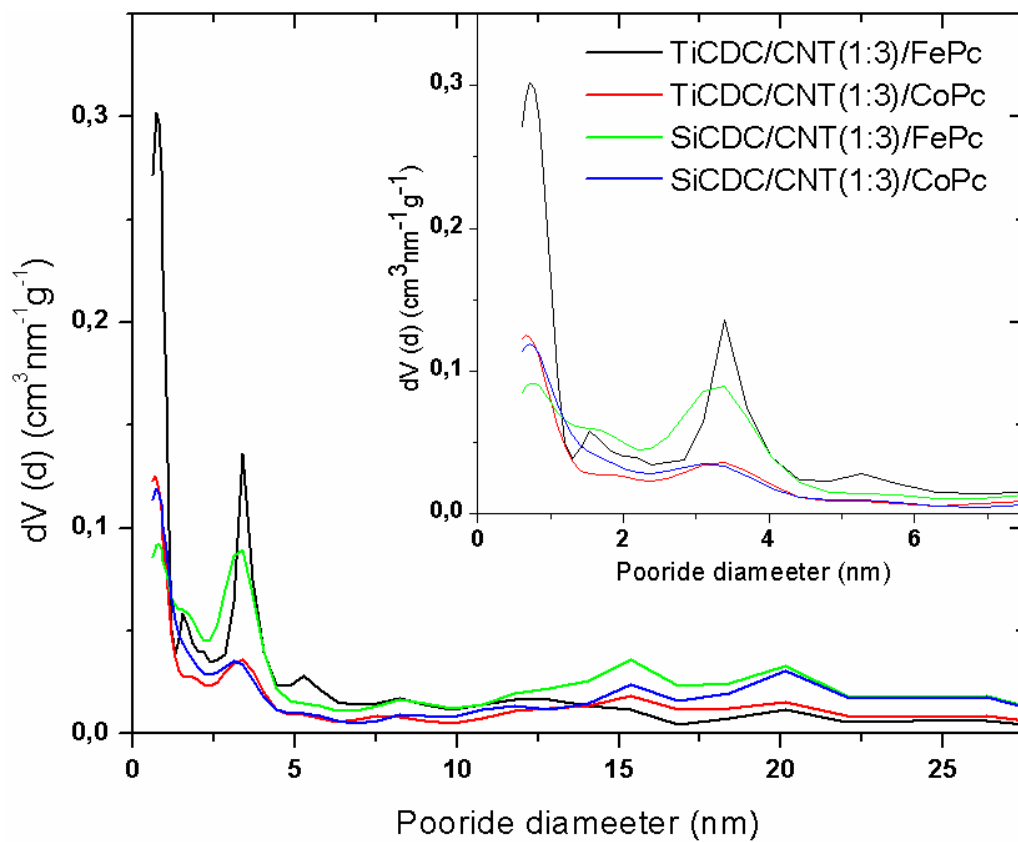
Joonis 5. TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjali XPS ülevaate- ja kõrglahutusspektrid.



Joonis 6. SiCDC/CNT(1:3)/FePc materjali XPS ülevaate- ja kõrglahutusspektrid.



Joonis 7. TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjali XPS ülevaate- ja kõrglahutusspektrid.



Joonis 8. Pooride suurusjaotus TiCDC/CNT (1:3)/FePc, TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalide korral.

MP-AES meetodiga määrati katalüsaatorites metallide sisaldust massiprotsentides, mille tulemused on toodud tabelis 4. TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjalil oli raua sisaldus (1,8%) natuke madalam kui SiCDC/CNT(1:3)/FePc (2,2%). TiCDC/CNT(1:3)/CoPc koobalti sisaldus oli samuti madalam (3,6%) võrreldes SiCDC/CNT(1:3)/CoPc (5,0%) materjaliga, mis näitab, et CDC materjali valikul on teatav roll metalli sisalduse üle katalüsaatorites. Samuti on näha, et titaankarbiidist sünteesitud materjalid sisaldavad väiksel hulgal titaani, mis on sinna jäänud CDC materjali sünteesist. Selle meetodiga ei olnud võimalik määrata räni sisaldust materjalides, seega pole teada, kui palju lisandeid ränikarbiidist katalüsaatoritesse on jäänud.

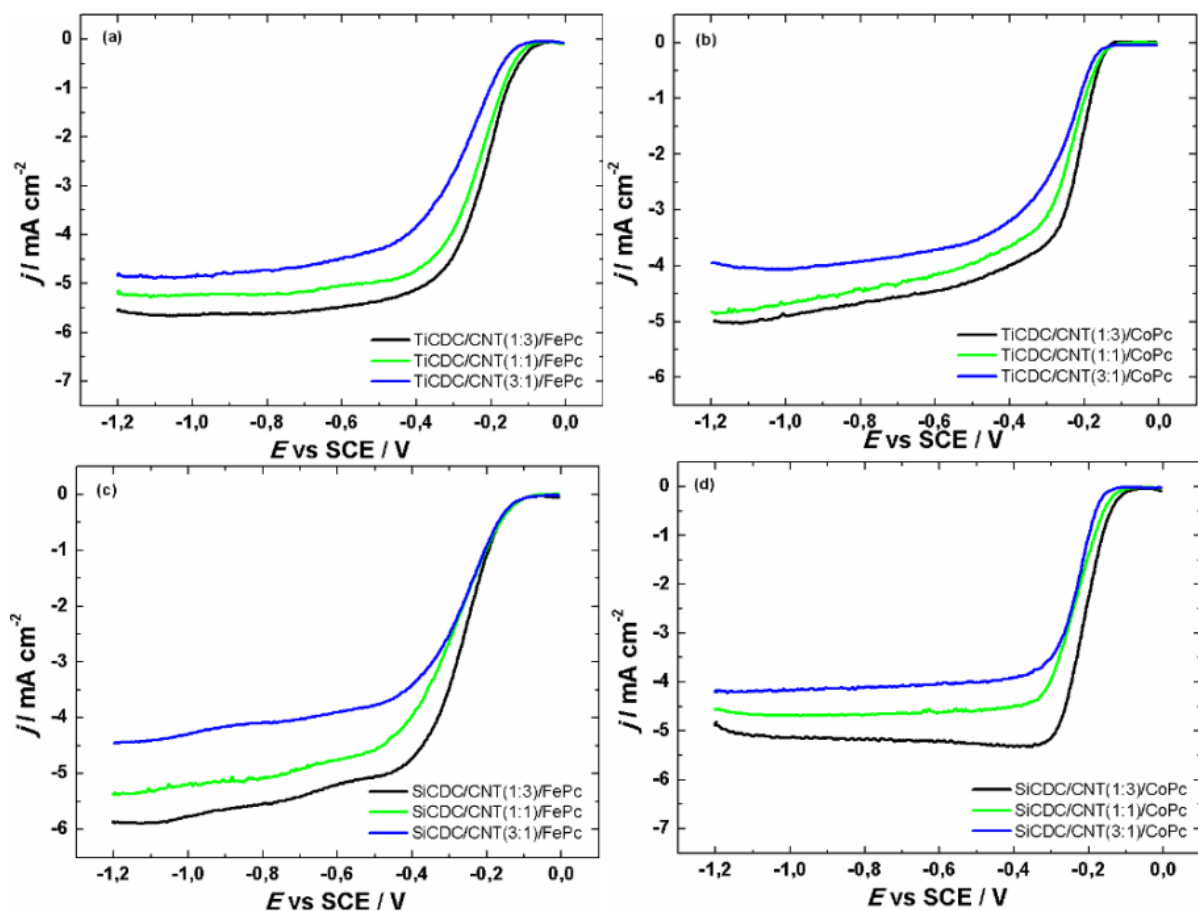
Tabel 4. MP-AES meetodiga määratud metallide sisaldus katalüsaatormaterjalides massiprotsentides (%).

Katalüsaator	Fe (%)	Co (%)	Ti (%)
TiCDC/CNT(1:3)/FePc	1,878 ± 0,108	-	0,014 ± 0,001
TiCDC/CNT(1:3)/CoPc	-	3,592 ± 0,042	0,010 ± 0,001
SiCDC/CNT(1:3)/FePc	2,263 ± 0,129	-	-
SiCDC/CNT(1:3)/CoPc	-	4,988 ± 0,037	-

### 3.2 Hapniku redutseerumine CDC/CNT/MPc materjalidel aluselises keskkonnas

Peatükis 3.2 on toodud 12 uuritud materjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses, mis on registreeritud pöörleva ketaselektroodi meetodil. Joonisel 9a-d on toodud kõigi 12 materjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1600 p min<sup>-1</sup>. Joonised a-d on eraldatud lähtematerjalide alusel, kus joonisel 9a on esitatud j,E-kõverad TiCDC/CNT/FePc materjalide puhul erinevate TiCDC ja CNT massisuhete korral, joonisel 9b on toodud j,E-kõverad kuid komposiitmaterjali on modifitseeritud FePc asemel CoPc-ga. Joonisel 9c on esitatud j,E-kõverad SiCDC/CNT/FePc materjalide puhul, erinevate SiCDC/CNT massisuhete korral ning joonisel 9d on toodud j,E-kõverad, kuid komposiitmaterjali on modifitseeritud FePc asemel CoPc-ga. Kõikide uuritud materjalide korral võib näha, et suurema mitmeseinaliste süsiniknanotorude massisuhete korral on valmistatud katalüsaatori elektrokatalüütiline aktiivsus suurem võrreldes madalama MWCNT sisaldusega katalüsaatoritega. Kõigil materjalidel peale SiCDC/CNT/FePc nihkus nanotorude koguse vähendamisel lainealguspotentsiaal negatiivsemaks (st. ülepinge kasvas). SiCDC/CNT/FePc materjalil ei ole lainealguspotentsiaal küll nihkunud, kuid





**Joonis 9.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) TiCDC/CNT/FePc, (b) TiCDC/CNT/CoPc, (c) SiCDC/CNT/FePc, (d) TiCDC/CNT/CoPc katalüsaatormaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . CDC/CNT suhet varieeriti 1:3, 1:1 ja 3:1.

poollainepotentsiaal ( $E_{1/2}$ ) on väiksema CNT sisalduse korral negatiivsem. Üldiselt väheneb siiski kõiki tüüpi materjalide korral elektrokatalüütiline aktiivsus MWCNT sisalduse vähenemisega. Kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust suurema MWCNT sisalduse korral saab seletada ühtlasema nanotorude jagunemisega CDC osakeste vahel, mis moodustab hapniku difusiooniks vajaliku mesopoorse struktuuri [20].

Joonistel 10a-d on toodud parima tulemuse andnud lähteainete suhtega materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel. Lisaks on toodud joonistel L-1 ja L-2 (lisas) kõikide materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel ning K-L sõltuvuste ja üleminevate elektronide arvu joonised. Kõikide materjalide korral on hapniku redutseerumine negatiivsematel potentsiaalidel sõltuv elektroodi pöörlemiskiirusest. SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalide

korral on lainedaluspotsentsiaal -0,14 V ja  $E_{1/2}$  väärtus vastavalt -0,27 V ja -0,24 V. TiCDC/CNT(1:3)/FePc katalüsaatoril on lainedaluspotsentsiaal -0,08 V ja poollainedaluspotsentsiaal -0,22 V. Lainedaluspotsentsiaal SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalil on -0,10 V ning  $E_{1/2}$  väärtus -0,20 V, mis on võrreldes TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjaliga vastavalt 20 mV negatiivsem ja  $E_{1/2}$  20 mV positiivsem. See tähendab seda, et SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjal saavutab piirilise difusioonivoolutiheduse väärtuse kiiremini kui TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjal. Siiski võrreldes neid materjale TiCDC/CNT(1:3)/CoPc ja SiCDC/CNT(1:3)/FePc materjalidega on nii lainedaluspotsentsiaal kui ka poollainedaluspotsentsiaal positiivsemad.

Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi abil arvutati pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud polarisatsioonikõverate alusel K-L sõltuvused ning üleminevate elektronide arv ( $n$ ) O<sub>2</sub> molekuli kohta.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkc^b} - \frac{1}{0.62 nFc^b D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}, \quad (1)$$

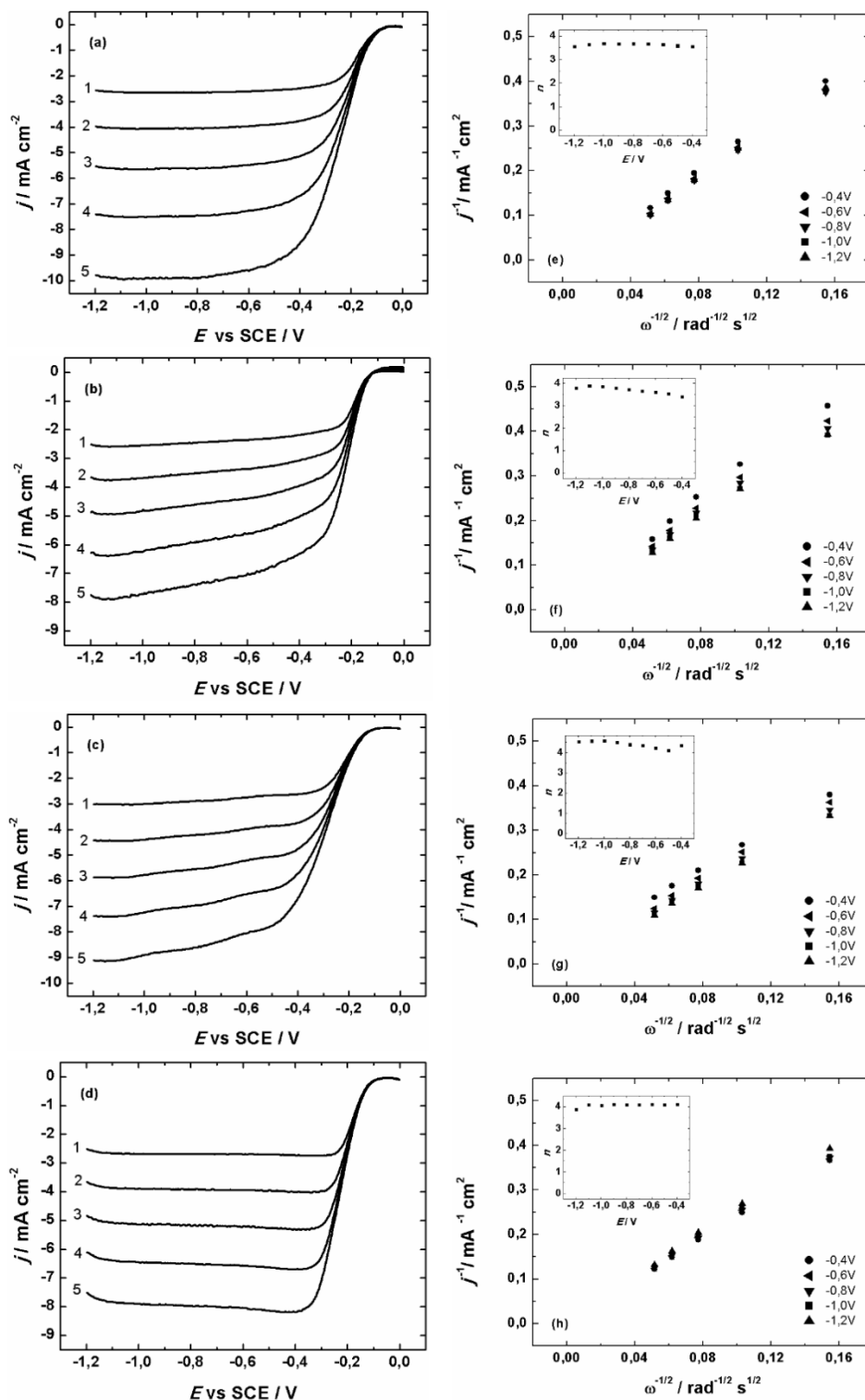
Võrrandi (1) põhjal tehtud arvutustel kasutati suurusi: CO<sub>2</sub> – hapniku kontsentratsioon lahuses ( $1,2 \times 10^{-6}$  mol cm<sup>-3</sup>), D<sub>O2</sub> – hapniku difusioonikoefitsient ( $1,9 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $F$  – Faraday konstant (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $\nu$  – lahuse kinemaatiline viskoossus (0,01 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $j$  on mõõdetud voolutihedus,  $j_k$  ja  $j_d$  on vastavalt kineetiline voolutihedus ja piirilise difusiooni poolt limiteeritud voolutihedus,  $k$  on hapniku redutseerumise kiiruskonstant,  $\omega$  – ketaselektroodi pöörlemiskiirus (rad s<sup>-1</sup>) [75,76].

Joonistel 10e-h on esitatud joonistel 10a-d saadud vastavate polarisatsioonikõverate alusel koostatud Koutecky-Levichi sõltuvuste graafikud, mille sisse paigutatud joonistel on üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist. Kõikide välja toodud materjalide korral oli K-L sõltuvuste ekstrapoleerimisel näha, et nad annavad telglõigu 0-i lähedal, mis tähendab, et tegu on peaaegu täielikult massiülekanne poolt limiteeritud protsessiga. Materjali SiCDC/CNT(1:3)/CoPc korral ei sõltunud  $n$ -i väärtus oluliselt potentsiaalist ning andis kogu uuritud potentsiaalivahemikus tulemuseks  $n = 4$ . Sellisel juhul on hapniku redutseerumine neljaelektroniline protsess, mis tähendab, et lõppsaaduseks on vesi ilma vahepealse vesinikperoksiidi tekketa. TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjali korral on üleminevate elektronide arv neljast natuke väiksem, mis tähendab, et osaliselt võib tekkida ka vesinikperoksiidi. Joonisel 10c toodud materjali korral on üleminevate elektronide arv natuke neljast kõrgem, kuid kuna tegu on poorse materjaliga ning katalüsaatormaterjaliga kaetud elektroodi pind, kus toimub hapniku redutseerumine, ei ole ideaalselt sile, siis ka elektrolüüdilahuse voog

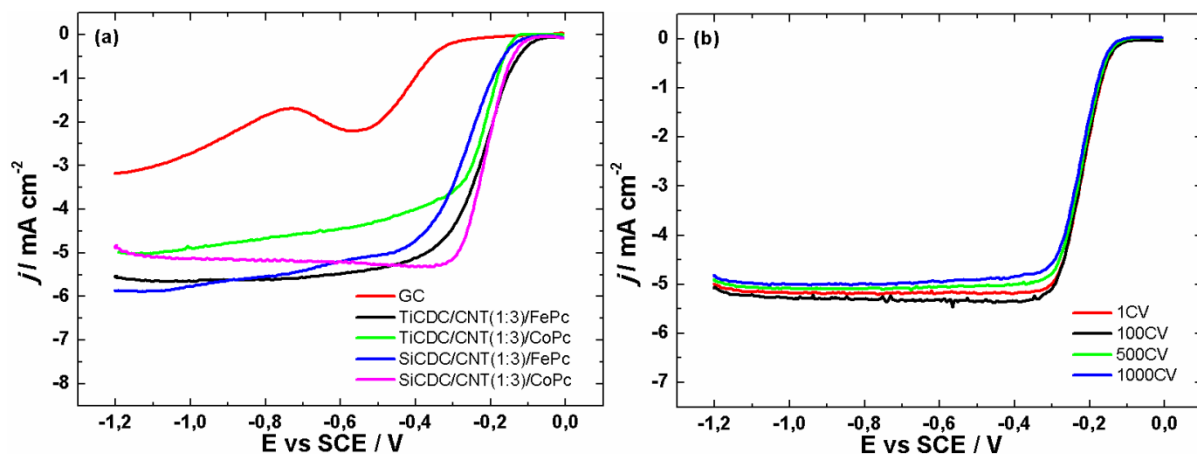
elektroodi pinnal ei ole täielikult laminaarne. TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjali puhul (joonis 10b) sõltus üleminevate elektronide arv veidi potentsiaalist, kuid jäi siiski üsna nelja lähedale.

Joonisel 11a on toodud võrdluseks nelja aktiivseima katalüsaatormaterjali polarisatsioonikõverad. Nende materjalide võrdluses andsid parimaid tulemusi TiCDC/CNT(1:3)/FePc ja SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalid. TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjali  $E_{1/2}$  väärtus on 20 mV negatiivsem, kuigi lainealguspotentsiaal on 20 mV positiivsem. Elektrokatalüütilist aktiivsust nende materjalide puhul võiks seostada aktiivse püridiinse lämmastiku ja M-N<sub>x</sub> tsentrite moodustumisel pürolüüsi käigus ning materjalide mikro- ja mesopoorseusega. XPS analüüs näitas, et püridiinseid, pürroolseid ja M-N<sub>x</sub> tsentreid oli tekkinud kõigis materjalides kõige rohkem, grafiitset lämmastikku oli materjalides TiCDC/CNT(1:3)/FePc ja SiCDC/CNT(1:3)/CoPc rohkem kui teistes katalüsaatorites, mida võibki lugeda elektrokatalüütilise aktiivsuse põhjuseks. Koobaltit sisaldavad materjalid saavutavad platoovoolu kiiremini kui rauda sisaldavad materjalid, mis tähendab, et siirdemetalli valikul on kindlasti oluline mõju aktiivtsentrite moodustamisele. Need tulemused on heas kooskõlas ka varem avaldatud andmetega [21,59,77,78]. XPS analüüsist lähtudes on näha, et lämmastiku ja metalli pindsisaldus koobaltit sisaldavatel materjalidel on kõrgem kui rauda sisaldavatel materjalidel, seega tekib ka suurem kogus aktiivtsentreid, millega saab seletada kiiremat platoovoolu saavutamist [31]. Kõikide materjalide korral täheldati Me-N<sub>x</sub> tsentrite teket, millel on oluline roll elektrokatalüütilisele aktiivsusele [43].

Aktiivseima materjaliga viidi läbi ka stabiilsustest. Joonisel 11b on toodud stabiilsustesti tulemused materjali SiCDC/CNT(1:3)/CoPc kohta 0,1 M KOH lahuses. Materjali stabiilsust testiti 1000 potentsiaalitsükli vältel ja polarisatsioonikõverad registreeriti pärast igat 100 tsükli. Jooniselt 11b on näha, et selle materjali lainealguspotentsiaal ning poollainepotentsiaal on 1000 tsükli vältel muutunud minimaalselt, kuid piirilise difusioonivoolutiheduse väärtus on muutunud 0,25 mA cm<sup>-2</sup> negatiivsemaks, mis osutab materjali suurepärasele stabiilsusele. Kõikidel joonisel 11a välja toodud materjalidel on kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus ning edasises uurimistöös pakuks kindlasti huvi ka nende materjalide käitumine aluselises kütuseelemendis.

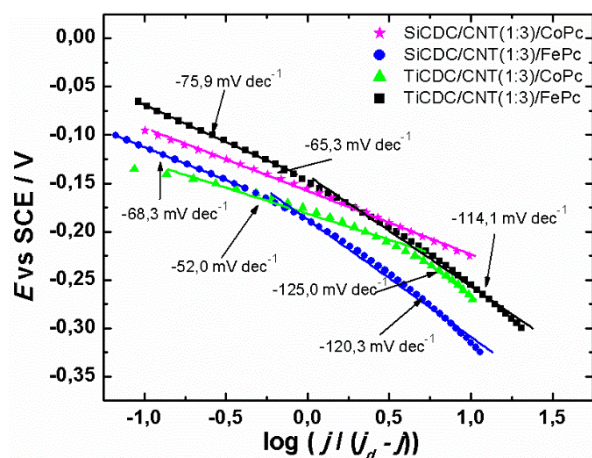


**Joonis 10.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) TiCDC/CNT (1:3)/FePc, (b) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, (c) SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja (d) SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\omega = (1) 400, (2) 900, (3) 1600, (4) 2500, (5) 3600 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (e) TiCDC/CNT (1:3)/FePc, (f) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, (g) SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja (h) SiCDC/CNT(1:3)/CoPc hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses potentsiaalidel -0,4, -0,6, -0,8, -1,0 ja -1,2 V. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arv  $n$  erinevatel potentsiaalidel.



**Joonis 11.** (a) Aktiivseimate katalüsaatorite hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad ja (b) SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjali O<sub>2</sub> redutseerumise polarisatsioonikõverad pärast 1, 100, 500 ja 1000 tsüklit 0,1 M KOH lahuses.  $\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tafeli sõltuvustega on võimalik ennustada, mis toimub katalüsaatoritel enne kiirust limiteerivat staadiumit. Tafeli tõusud nelja aktiivseima katalüsaatori kohta on toodud joonisel 12. Rauda sisaldavate katalüsaatorite korral on madalamatel ülepingetel tõusu väärtus üle  $-60 \text{ mV dec}^{-1}$  ja kõrgematel ülepingetel  $-120 \text{ mV dec}^{-1}$  juures. TiCDC/CNT(1:3)/CoPc katalüsaatoril on madalamatel ülepingetel tõusu väärtus  $-52 \text{ mV dec}^{-1}$  ja kõrgematel ülepingetel  $-125 \text{ mV dec}^{-1}$ . See näitab, et madalamatel ülepingetel toimub kiire esimese elektroni ülekanne metallitsentris enne kiirust limiteerivat staadiumit ja kõrgematel ülepingetel muutub see üleminek potentsiaalist sõltumatuks [79]. Sarnast üleminekut on täheldanud ka teised MN<sub>4</sub> katalüsaatoreid uurivad töörühmad [80]. SiCDC/CNT(1:3)/CoPc katalüsaatormaterjalil on Tafeli tõus nii madalamatel kui ka kõrgetel ülepingetel konstantne ( $-65 \text{ mV dec}^{-1}$ ).



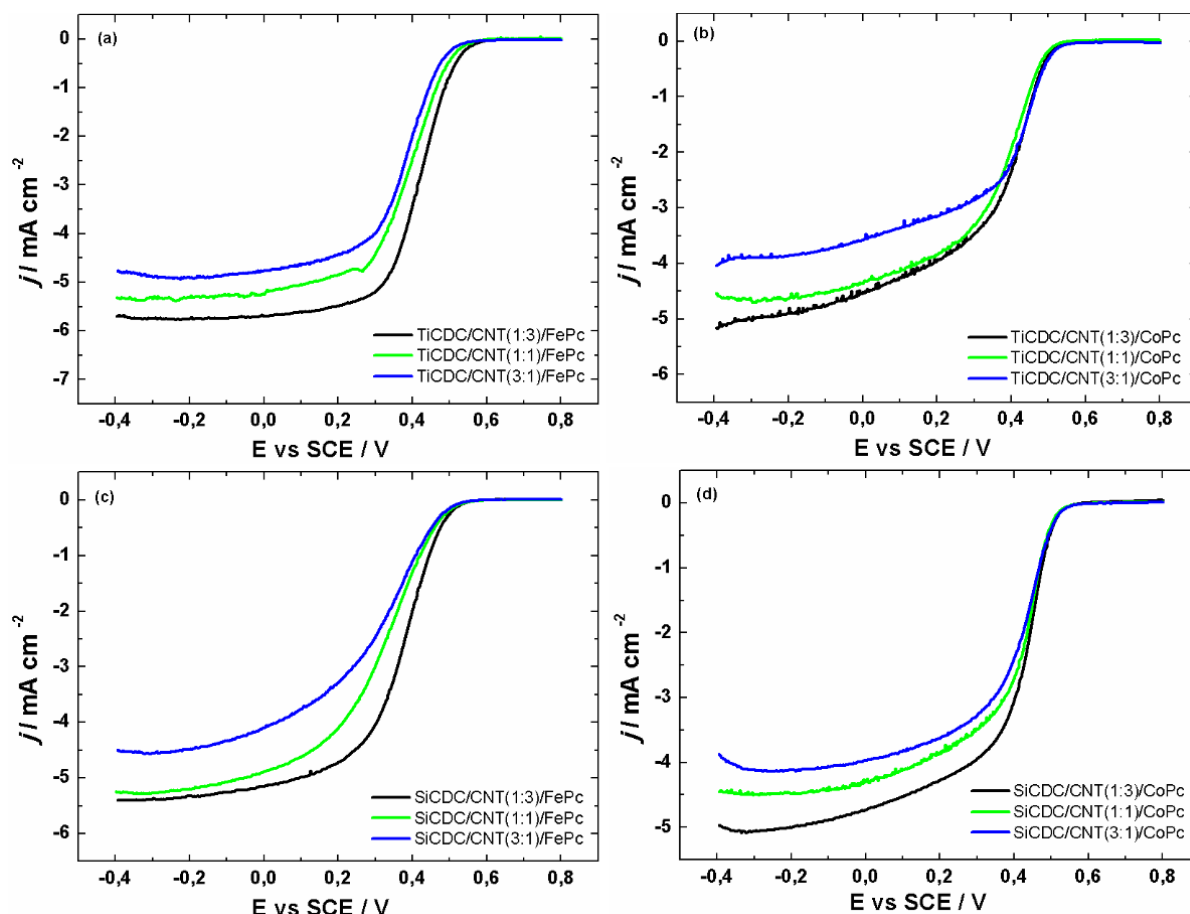
**Joonis 12.** Aktiivseimate katalüsaatorite Tafeli sõltuvuse graafikud 0,1 M KOH lahuses.  $\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$ .



### 3.3 Hapniku redutseerumine CDC/CNT/MPc materjalidel happelises keskkonnas

Sarnaselt aluselisele keskkonnale viidi samade materjalidega elektrokeemilised eksperimendid läbi ka 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses. Üldiselt on mitte-väärismetallkatalüsaatorid happelises keskkonnas madalama elektrokatalüütilise aktiivusega kui aluselises keskkonnas [50,81–83]. Joonisel 13a-d on toodud kõigi 12 materjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1600 p min<sup>-1</sup>. Joonised a-d on jagatud lähtematerjalide alusel, kus joonisel 13a on esitatud j,E-kõverad TiCDC/CNT/FePc materjalide puhul erinevate TiCDC ja CNT massisuhete korral, joonisel 13b on toodud j,E-kõverad kuid komposiitmaterjali on modifitseeritud FePc asemel CoPc-ga. Joonisel 13c on esitatud j,E-kõverad SiCDC/CNT/FePc materjalide puhul, erinevate SiCDC/CNT massisuhete korral ning joonisel 13d on toodud j,E-kõverad, kuid komposiitmaterjali on modifitseeritud FePc asemel CoPc-ga. Sarnaselt aluselisele keskkonnale on ka happelises lahuses suurema mitmeseinaliste süsiniknanotorude massisuhete korral elektrokatalüütiline aktiivsus kõrgem võrreldes madalama MWCNT sisaldusega. SiCDC/CNT/FePc ja TiCDC/CNT/FePc materjalidel (joonisel 13a ja 13c) on juba  $E_{1/2}$  väärtus muutunud negatiivsemaks nanotorude koguse vähenemisega. TiCDC/CNT/CoPc ja SiCDC/CNT/CoPc materjalide korral on sama tendentsi näha ka  $E_{1/2}$  puhul. Kõikide materjalide piiriline difusioonivoolutihedus on vähenenud vastavalt nanotorude koguse vähenemisega. Kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust suurema nanotorude massisuhete korral saab seletada sarnaselt aluselises keskkonnas saadud tulemustele suurenenud mesopoorisusega, mis soodustab hapniku difusiooni katalüsaatormaterjalide pooridesse [72].

Joonisel 14a-d on esitatud 4 aktiivseima materjali hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel. Lisaks on toodud joonistel L-3 ja L-4 (lisas) kõikide materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel pöörlemiskiirustel ning K-L sõltuvuste ja üleminevate elektronide arvu joonised. Rauda sisaldavatel materjalidel on natuke kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus kui koobaltit sisaldavatel materjalidel. TiCDC/CNT(1:3)/FePc  $E_{1/2}$  väärtus on 0,59 V juures samas kui TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalil on see 0,53 V juures, SiCDC/CNT(1:3)/FePc materjalil 0,55 V juures ja SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalil 0,56 V juures küllastatud kalomelelektroodi suhtes. Nii TiCDC/CNT(1:3)/FePc kui ka SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalidel on poollainepotentsiaal 0,42 V. TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjali poollainepotentsiaal on 0,38 V ja SiCDC/CNT(1:3)/FePc materjalil 0,37 V. Need tulemused näitavad sarnaselt aluselises keskkonnas saadud tulemustele, et koobaltit sisaldavad katalüsaatormaterjalid saavutavad



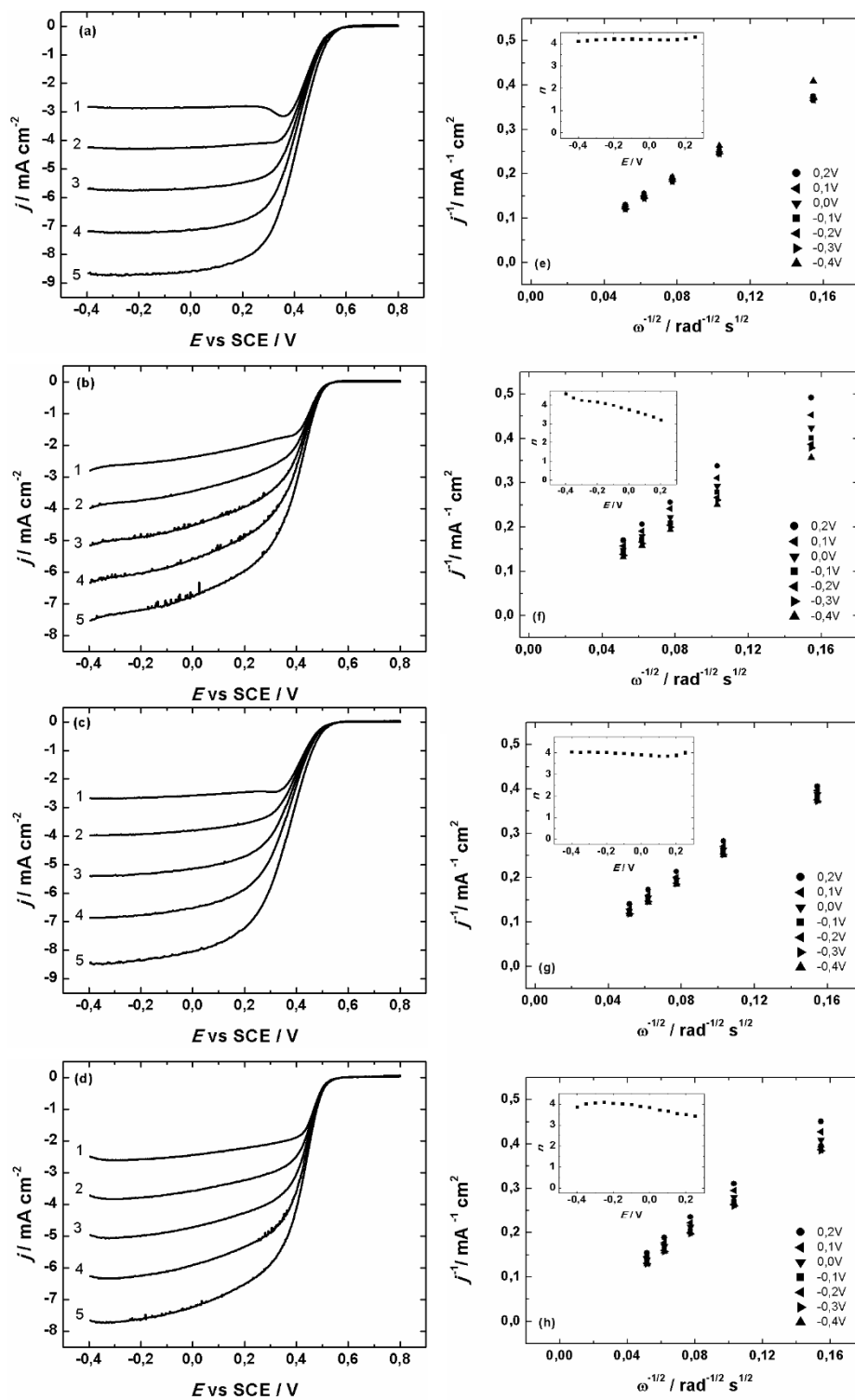
**Joonis 13.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) TiCDC/CNT/FePc, (b) TiCDC/CNT/CoPc, (c) SiCDC/CNT/FePc, (d) TiCDC/CNT/CoPc katalüsaatormaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses.  $\omega = 1600 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . CDC/CNT suhet varieeriti 1:3, 1:1 ja 3:1.

piirilise difusioonivoolutiheduse väärtuse kiiremini kui rauda sisaldavad katalüsaatormaterjalid.

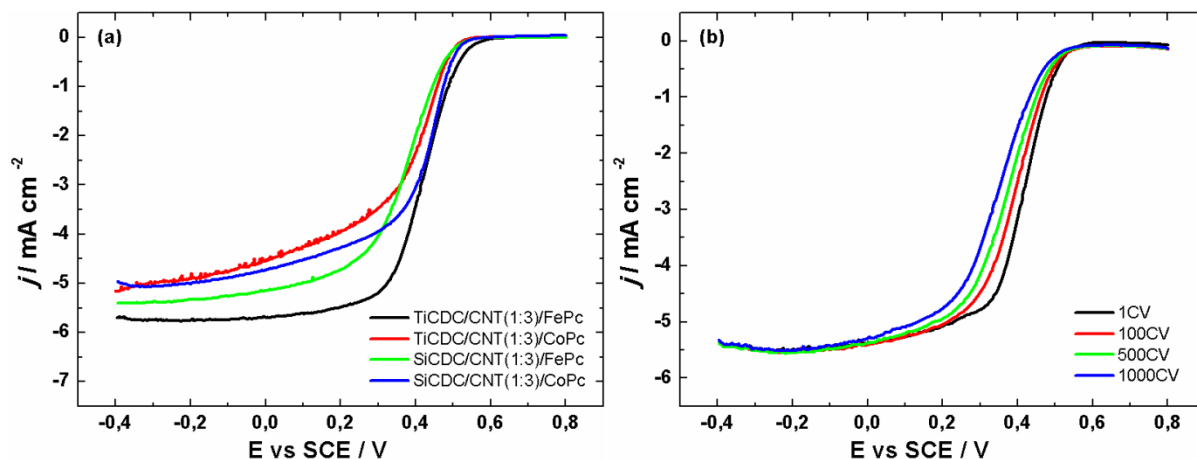
Joonistel 14e-h on esitatud joonistel 14a-d toodud vastavate polarisatsioonikõverate alusel koostatud Koutecky-Levichi sõltuvuste graafikud, mille sisse paigutatud joonistel on üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist. K-L sõltuvuste ekstrapoleerimisel on näha, et rauda sisaldavad materjalid annavad telglõigu 0-i lähedal, mis tähendab, et tegu on peaaegu täielikult massiülekande poolt limiteeritud protsessiga. Samuti on kogu uuritud potentsiaalivahemikus üleminevate elektronide arv  $n = 4$  ja seega tekib hapniku redutseerumise saaduseks vesi. Koobaltit sisaldavatel materjalidel on telglõik nullist erinevatel väärtustel, seega pole tegemist täielikult massiülekande poolt limiteeritud protsessiga. Samuti on näha, et koobaltit sisaldavad materjalide üleminevate elektronide arv on rohkem sõltuv pöörlemiskiirusest ning K-L sõltuvus ei ole päris lineaarne. TiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjali

üleminevate elektronide arv läheneb positiivsematel potentsiaalidel kolmele, kuid negatiivsematel potentsiaalidel on natuke üle nelja. Selle protessi käigus toimub kaheelektroniline redutseerumine, mille vahesaaduseks on vesinikperoksiid ning seejärel redutseerub see edasi veeks. Sama sõltuvust täheldati ka materjali SiCDC/CNT(1:3)/CoPc korral. Joonisel 15a on toodud 4 aktiivseima materjali võrdlusjoonis, kus võib selgelt näha, et TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjal omas kõige kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust. Suuremat aktiivsust TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjali puhul saab seostada suurema mikropoorsusega ning suurema Me-N<sub>x</sub> tsentrite arvuga. Ka varasemates töödes on täheldatud, et happelises keskkonnas on rauda sisaldavatel katalüsaatoritel kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus kui koobaltit sisaldavatel katalüsaatoritel [17,84,85]. Üheks põhjuseks võib olla erinevate aktiivtsentrite jaotuse teke pürolüüsi käigus. Rauda sisaldavatel katalüsaatoritel tekib rohkem Me-N<sub>x</sub> tsentreid kui koobaltit sisaldavatel katalüsaatormaterjalidel [17,85], mida kinnitavad ka käesolevas töös saadud XPS analüüsi tulemused. Eeldades, et siirdemetalli valikul pole olulist mõju elektrokatalüütilisele aktiivsusele, siis peaks metalli koguse suurenedes suurenema ka hapniku redutseerumise aktiivsus. Selles töös leiti, et rauda sisaldavatel katalüsaatormaterjalidel happelises keskkonnas oli kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus kui koobaltit sisaldavatel materjalidel, kuigi lämmastiku ja metalli pindsisaldus oli rauda sisaldavatel materjalidel madalam. Sarnast tulemust täheldasid ka Dominguez jt, kus võrreldi rauda, koobaltit ja mangaani sisaldavate materjalide elektrokatalüütilisi omadusi happelises keskkonnas [86]. Nendest tulemustest järeldades võib öelda, et siirdemetallil on oluline mõju katalüsaatormaterjalides aktiivtsentrite moodustumisel.

TiCDC/CNT(1:3)/FePc materjaliga viidi läbi ka stabiilsustest 1000 tsükli vältel potentsiaalivahemikus 0,8 V kuni -0,4 V, mille tulemusi on näha joonisel 15b. Katalüsaatormaterjali lainealguspotentsiaal muutus kogu stabiilsustesti vältel minimaalselt, kuid poollainepotentsiaal on muutunud pärast 1000 potentsiaalitsüklit 80 mV negatiivsemaks. Samas piirilise difusioonivoolutiheduse väärtus pole stabiilsustesti vältel muutunud. Nihet poollainepotentsiaalis saab seostada katalüsaatormaterjali metalliosakeste lahustumisega happelises keskkonnas, siiski tänu väiksele metalli kogusele ei toimu väga suurt kadu aktiivtsentrites, mistõttu pole katalüsaatori aktiivsuse kadu väga suur [72,87].

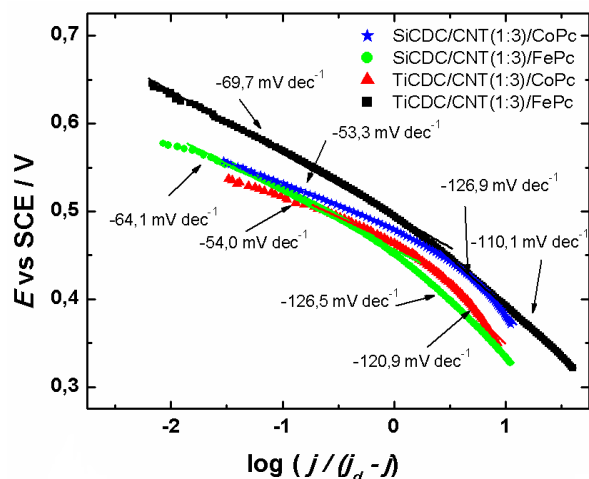


**Joonis 14.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) TiCDC/CNT (1:3)/FePc, (b) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, (c) SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja (d) SiCDC/CNT(1:3)/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses.  $\omega = (1) 400, (2) 900, (3) 1600, (4) 2500, (5) 3600$  p min<sup>-1</sup>,  $\nu = 10$  mV s<sup>-1</sup>; (e) TiCDC/CNT (1:3)/FePc, (f) TiCDC/CNT(1:3)/CoPc, (g) SiCDC/CNT(1:3)/FePc ja (h) SiCDC/CNT(1:3)/CoPc hapniku redutseerumisele polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses potentsiaalidel 0,2, 0,1, 0,0, -0,1, -0,2, -0,3, ja -0,4 V. Sisemistel joonistel on välja toodud ülevinevate elektronide arv  $n$  erinevatel potentsiaalidel.



**Joonis 15.** (a) Aktiivseimate katalüsaatorite hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad ja (b) TiCDC/CNT(1:3)/FePc O<sub>2</sub> redutseerumise polarisatsioonikõverad pärast 1, 100, 500 ja 1000 tsükli 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses.  $\omega = 1600$  p min<sup>-1</sup>,  $\nu = 10$  mV s<sup>-1</sup>.

Joonisel 16 on toodud Tafeli tõusu väärtused madalamatel ja kõrgematel ülepingetel 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses. Kõikide joonisel toodud materjalide Tafeli tõusu väärtused madalamatel ülepingetel olid -60 mV dec<sup>-1</sup> lähedal ja kõrgematel ülepingetel -120 mV dec<sup>-1</sup> lähedal. Sarnaselt aluselisele keskkonnale toimub ka siin esimese elektroni ülekande madalamatel ülepingetel Tafeli tõusu väärtuse -60 mV dec<sup>-1</sup> juures ja kõrgematel ülepingetel kiirust limiteeriva etapina -120 mV dec<sup>-1</sup> juures.



**Joonis 16.** Aktiivseimate katalüsaatorite Tafeli sõltuvuse graafikud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses.  $\omega = 1600$  p min<sup>-1</sup>.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist raud- või koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikkomposiitmaterjalidel nii aluselises kui ka happelises keskkonnas. Katalüsaatormaterjalide valmistamiseks kasutati hapetes puhastatud mitmeseinalisi süsiniknanotorusid, titaan- või ränikarbiidist sünteesitud karbiidset päritolu süsinikmaterjale ja raud- või koobaltftalotsüaniini, mille segu pürolüüsi 800 °C juures inertgaasi keskkonnas, seejärel eemaldati metallijäägid töödeldes neid materjale 0,5 M HNO<sub>3</sub> ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> segus ning pürolüüsi teistkordselt. Saadi 4 erineva algmaterjalide seeriaga kokku 12 katalüsaatormaterjali, millest valmistati suspensioonid koos Nafioni lisamisega ning kanti klaassüsinikelektroodile. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti 0,1 M KOH või 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodit kasutades. Saadud tulemusi võrreldi omavahel ning valiti välja aktiivseimad katalüsaatormaterjalid mõlemas keskkonnas. Aktiivseimate katalüsaatoritega viidi läbi stabiilsustest 1000 potentsiaalitsükli vältel. Saadud elektrokeemiliste tulemuste selgitamiseks karakteriseeriti nende materjalide pinnamorfoloogiat, koostist ja struktuuri erinevate füüsikaliste meetoditega.

Selgus, et nii aluselises kui ka happelises keskkonnas näitasid suurema süsiniknanotorude massisuhtega materjalid kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust. Kõigi nelja seeria aktiivseimates materjalides tuvastati elektrokatalüütiliselt aktiivseid lämmastikutsentreid, mille erinevad kogused mõjutasid materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust. Aluselises keskkonnas oli parima aktiivsusega raudftalotsüaniiniga modifitseeritud titaankarbiidist sünteesitud karbiidset päritolu süsinikmaterjali ning mitmeseinaliste süsiniknanotorude komposiitmaterjal ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud ränikarbiidist sünteesitud karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja mitmeseinaliste süsiniknanotorude komposiitmaterjal. Nendes materjalides oli kõrgem grafiitsete lämmastikutsentrite sisaldus kui teistes materjalides. Täheldati, et koobaltit sisaldavad materjalid saavutasid piirilise difusioonivoolutiheduse väärtuse kõrgemal potentsiaalil kui rauda sisaldavad materjalid. Happelises keskkonnas oli aktiivseimaks materjaliks raudftalotsüaniiniga modifitseeritud titaankarbiidist sünteesitud karbiidset päritolu süsinikmaterjali ning mitmeseinaliste süsiniknanotorude komposiitmaterjal. Kõige aktiivsemate materjalide stabiilsusuuringutest selgus, et aluselises keskkonnas oli koobaltit sisaldav materjal väga hea stabiilsusega, kuid happelises keskkonnas rauda sisaldav materjal näitas mõningast langust aktiivsuses.

## **Electrochemical reduction of oxygen on iron and cobalt phthalocyanine modified composite catalysts**

**Reio Praats**

### **SUMMARY**

In this work the electroreduction of oxygen was studied on iron or cobalt phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotubes and carbide-derived carbon composite materials in alkaline and acidic conditions. Iron or cobalt phthalocyanine, acid-treated multi-walled carbon nanotubes and carbide-derived carbon materials were mixed and pyrolysed under inert gas atmosphere at 800 °C. These materials were treated with the mixture of 0.5 M HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to remove electrocatalytically inactive particles, dried and then pyrolysed again under same conditions as described before. Finally, 12 catalyst materials were synthesised with 4 different base materials. Nafion containing suspensions were made with these catalysts and were pipetted to glassy carbon electrodes. The oxygen reduction measurements were carried out in 0.1 M KOH and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. All the results were compared and the most active catalysts were chosen to carry out stability tests for 1000 potential cycles in both solutions. Physical characterisation of the catalysts surface morphology, structure and elemental composition were also carried out to explain the electrochemical results.

Both, in alkaline and in acidic conditions the materials with higher multi-walled carbon nanotube content showed better electrocatalytic activity for O<sub>2</sub> reduction. Electrocatalytically active nitrogen sites were confirmed in all four types of materials. In alkaline conditions most active materials were synthesised from titanium carbide-derived carbon, multi-walled carbon nanotube and iron phthalocyanine and silicon carbide-derived carbon, carbon nanotube and cobalt phthalocyanine. There were more graphitic nitrogen in these materials which is an active site for electroreduction of oxygen. It was observed that cobalt containing materials had mass transport limiting currents at higher potentials. In acidic conditions titanium carbide-derived carbon, multi-walled carbon nanotube and iron phthalocyanine material showed the best electrocatalytic activity. The stability test showed that in alkaline conditions the silicon carbide-derived carbon, multi-walled carbon nanotube and cobalt phthalocyanine material had very good durability, but under acidic conditions the titanium carbide-derived carbon, multi-walled carbon nanotube and iron phthalocyanine material did not show the best durability.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] A. Sarapuu, E. Kibena-Põldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 776–804.
- [2] W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [3] M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, Oxygen electrochemistry, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White, Comprehensive treatise of electrochemistry, Plenum Press, New York, 1983: pp. 301–398.
- [4] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2168–2201.
- [5] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19–29.
- [6] K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, Wiley, New York, 1992.
- [7] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, Chichester, 2003.
- [8] D. Papageorgopoulos, Fuel Cells R&D Overview, 2019.
- [9] F. Barbir, PEM fuel cells: theory and practice, Academic Press, Waltham, 2013.
- [10] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657.
- [11] I. Kruusenberg, S. Ratso, M. Vikkisk, P. Kanninen, T. Kallio, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped nanocarbon electrocatalysts for alkaline direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 281 (2015) 94–102.
- [12] K.-K. Türk, I. Kruusenberg, J. Mondal, P. Rauwel, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on MN<sub>4</sub>-macrocycle modified graphene/multi-walled carbon nanotube composites, *J. Electroanal. Chem.* 756 (2015) 69–76.
- [13] H. Yin, C. Zhang, F. Liu, Y. Hou, Hybrid of iron nitride and nitrogen-doped graphene aerogel as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2930–2937.
- [14] K. Kreek, A. Sarapuu, L. Samolberg, U. Joost, V. Mikli, M. Koel, K. Tammeveski, Cobalt-containing nitrogen-doped carbon aerogels as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem* 2 (2015) 2079–2088.
- [15] K. Vignarooban, J. Lin, A. Arvay, S. Kolli, I. Kruusenberg, K. Tammeveski, L. Munukutla, A.M. Kannan, Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 458–472.
- [16] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on multi-walled carbon nanotube supported metal phthalocyanines and porphyrins in acid media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1057–1066.
- [17] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, J. Aruväli, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on iron- and cobalt-containing



- nitrogen-doped carbon nanotubes in acid media, *Electrochim. Acta* 218 (2016) 303–310.
- [18] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jousselme, S. Palacin, Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon* 49 (2011) 4839–4847.
  - [19] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon* 73 (2014) 361–370.
  - [20] S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, Iron and nitrogen co-doped carbide-derived carbon and carbon nanotube composite catalysts for oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem* 5 (2018) 1827–1836.
  - [21] I. Kruusenberg, D. Ramani, S. Ratso, U. Joost, R. Saar, P. Rauwel, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Cobalt-nitrogen co-doped carbon nanotube cathode catalyst for alkaline membrane fuel cells, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1455–1465.
  - [22] K.N. Wood, R. O’Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1212–1249.
  - [23] H. Li, W. Kang, L. Wang, Q. Yue, S. Xu, H. Wang, J. Liu, Synthesis of three-dimensional flowerlike nitrogen-doped carbons by a copyrolysis route and the effect of nitrogen species on the electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction, *Carbon* 54 (2013) 249–257.
  - [24] Y.J. Sa, D.-J. Seo, J. Woo, J.T. Lim, J.Y. Cheon, S.Y. Yang, J.M. Lee, D. Kang, T.J. Shin, H.S. Shin, H.Y. Jeong, C.S. Kim, M.G. Kim, T.-Y. Kim, S.H. Joo, A general approach to preferential formation of active Fe–N<sub>x</sub> sites in Fe–N/C electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15046–15056.
  - [25] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8038–8044.
  - [26] L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11170–11176.
  - [27] J.H. Zagal, S. Griveau, J.F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2755–2791.
  - [28] A. Okunola, B. Kowalewska, M. Bron, P.J. Kulesza, W. Schuhmann, Electrocatalytic reduction of oxygen at electropolymerized films of metalloporphyrins deposited onto multi-walled carbon nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1954–1960.
  - [29] Y. Zhao, G. Yu, F. Wang, P. Wei, J. Liu, Bioinspired transition-metal complexes as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 3726–3739.
  - [30] R. Jasinski, A New Fuel Cell Cathode Catalyst, *Nature* 201 (1964) 1212–1213.
  - [31] B. Zhong, L. Zhang, J. Yu, K. Fan, Ultrafine iron-cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon matrix for oxygen reduction reaction and zinc-air batteries, *J. Colloid Interface Sci.* 546 (2019) 113–121.

- [32] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, P. Kanninen, T. Kallio, J. Leis, K. Tammeveski, Transition metal-nitrogen co-doped carbide-derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline direct methanol fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 219 (2017) 276–286.
- [33] K. Tammeveski, J.H. Zagal, Electrocatalytic oxygen reduction on transition metal macrocyclic complexes for anion exchange membrane fuel cell application, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 207–213.
- [34] J.H. Zagal, Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.* 119 (1992) 89–136.
- [35] Z.P. Li, B.H. Liu, The use of macrocyclic compounds as electrocatalysts in fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 475–483.
- [36] W. Li, A. Yu, D.C. Higgins, B.G. Llanos, Z. Chen, Biologically inspired highly durable iron phthalocyanine catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17056–17058.
- [37] U.I. Kramm, J. Herranz, N. Larouche, T.M. Arruda, M. Lefèvre, F. Jaouen, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, S. Mukerjee, J.-P. Dodelet, Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O<sub>2</sub>-reduction in PEM fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11673.
- [38] J.-P. Dodelet, Oxygen reduction in PEM fuel cell conditions: Heat-treated non-precious metal-N<sub>4</sub> macrocycles and beyond, in: J.H. Zagal, F. Bedioui, J.-P. Dodelet, N<sub>4</sub>-macrocyclic metal complexes, Springer, New York, 2006: pp. 83–147.
- [39] Y. Liu, X. Yue, K. Li, J. Qiao, D.P. Wilkinson, J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 153–177.
- [40] K. Kaare, I. Kruusenberg, M. Merisalu, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube supported copper and manganese phthalocyanines in alkaline media, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 921–929.
- [41] P. Bogdanoff, I. Herrmann, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, S. Fiechter, H. Tributsch, Probing structural effects of pyrolysed CoTMPP-based electrocatalysts for oxygen reduction via new preparation strategies, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 7 (2004) 85–92.
- [42] V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, W. Oberhauser, A. Marchionni, S. Moneti, F. Vizza, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Gallo, S. Recchia, L. Sordelli, Single-site and nanosized Fe–Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance, *J. Power Sources* 196 (2011) 2519–2529.
- [43] M. Ferrandon, A.J. Kropf, D.J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C.M. Johnston, P. Zelenay, Multitechnique characterization of a polyaniline–iron–carbon oxygen reduction catalyst, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16001–16013.
- [44] H. Meng, N. Larouche, M. Lefèvre, F. Jaouen, B. Stansfield, J.-P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH<sub>3</sub> and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6450–6461.

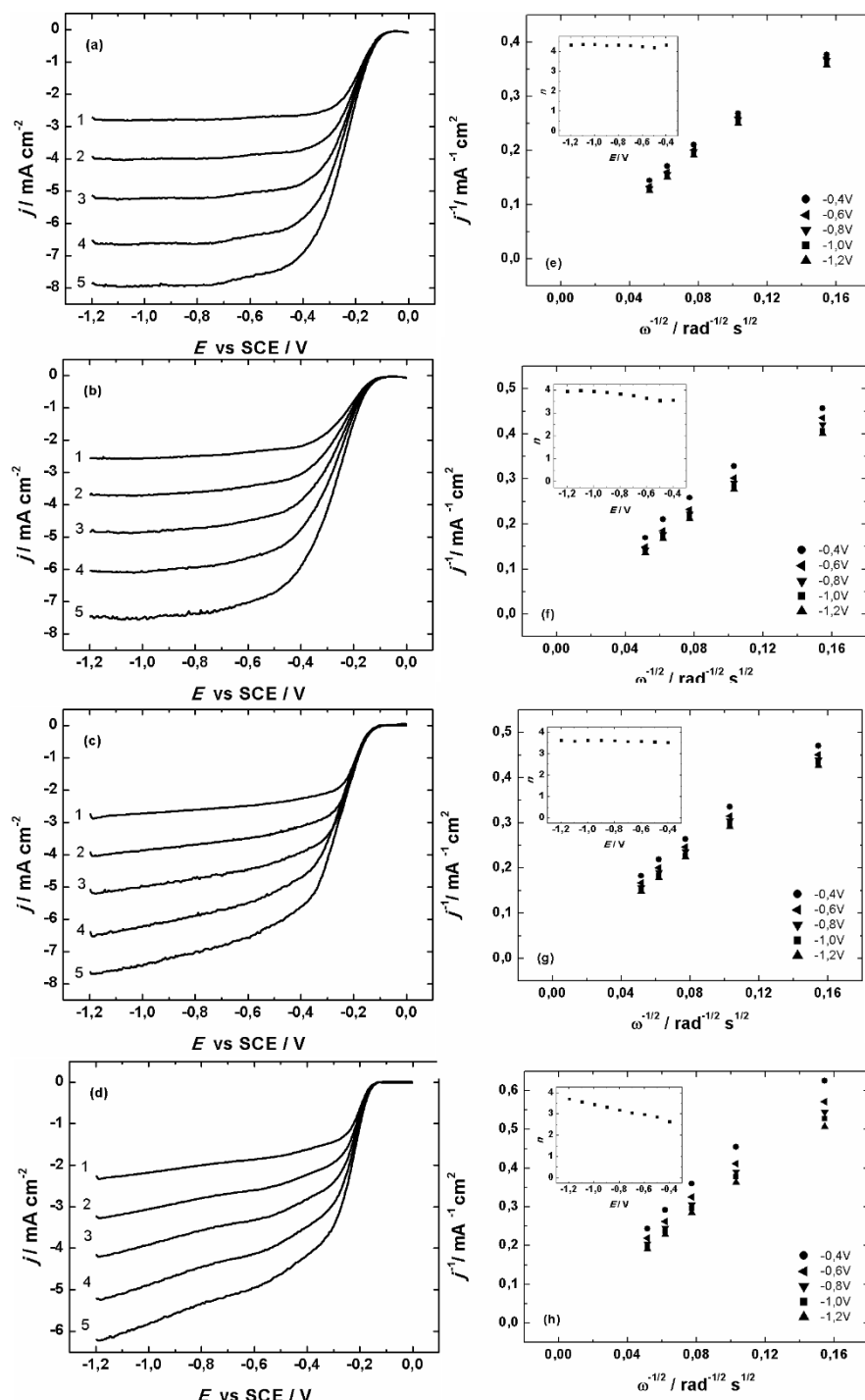
- [45] D. Scherson, A.A. Tanaka, S.L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E.B. Yeager, R.P. Lattimer, Transition metal macrocycles supported on high area carbon: Pyrolysis—mass spectrometry studies, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1247–1258.
- [46] D.A. Scherson, S.L. Gupta, C. Fierro, E.B. Yeager, M.E. Kordesch, J. Eldridge, R.W. Hoffman, J. Blue, Cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin-emission Mossbauer spectroscopy and O<sub>2</sub> reduction electrochemical studies, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1205–1209.
- [47] K. Wiesener, N<sub>4</sub>-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1073–1078.
- [48] S.B. Sinnott, R. Andrews, Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 26 (2001) 145–249.
- [49] Y. Gogotsi, V. Presser, Carbon nanomaterials, CRC Press, Boca Raton, 2017.
- [50] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, S. Ratso, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, P. Rauwel, K. Tammeveski, Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes towards the oxygen reduction reaction in alkaline media, *RSC Adv.* 5 (2015) 59495–59505.
- [51] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 709–716.
- [52] J. Yang, F. Toshimitsu, Z. Yang, T. Fujigaya, N. Nakashima, Pristine carbon nanotube/iron phthalocyanine hybrids with a well-defined nanostructure show excellent efficiency and durability for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1184–1191.
- [53] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Carbon* 47 (2009) 651–658.
- [54] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101–112.
- [55] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49 (2011) 4031–4039.
- [56] E. Lust, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, P. Valk, S. Sepp, E. Härk, Influence of specific surface area and microporosity-mesoporosity of pristine and Pt-nanoclusters modified carbide derived carbon electrodes on the oxygen electroreduction, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 294–303.
- [57] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, H.C. Foley, M.W. Barsoum, Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size., *Nat. Mater.* 2 (2003) 591–594.
- [58] R. Praats, I. Kruusenberg, M. Käärrik, U. Joost, J. Aruväli, P. Paiste, R. Saar, P. Rauwel, M. Kook, J. Leis, J.H. Zagal, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen in alkaline

- solution on iron phthalocyanine modified carbide-derived carbons, *Electrochim. Acta* 10 (2019) 999–1010.
- [59] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4828–4850.
  - [60] F. Jaouen, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, M. Cai, Heat-treated Fe/N/C catalysts for O<sub>2</sub> electroreduction: Are active sites hosted in micropores?, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5553–5558.
  - [61] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon* 47 (2009) 23–29.
  - [62] A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 313–318.
  - [63] Y. Yuan, J. Ahmed, S. Kim, Polyaniline/carbon black composite-supported iron phthalocyanine as an oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1103–1106.
  - [64] Z. Chen, D. Higgins, H. Tao, R.S. Hsu, Z. Chen, Highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in fuel cell applications, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21008–21013.
  - [65] X. Li, B.N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1717–1722.
  - [66] I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4406–4412.
  - [67] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 810–833.
  - [68] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 233–243.
  - [69] R. Jäger, P.E. Kasatkin, P. Teppor, E. Härk, U. Joost, T. Romann, I. Tallo, R. Kanarbik, P. Paiste, K. Kirsimäe, E. Lust, Novel Fe-N/C type catalysts based on carbide derived carbon for oxygen reduction reaction, *ECS Trans.* 85 (2018) 1229–1238.
  - [70] P.E. Kasatkin, R. Jäger, E. Härk, P. Teppor, I. Tallo, U. Joost, K. Šmits, R. Kanarbik, E. Lust, Fe-N/C catalysts for oxygen reduction based on silicon carbide derived carbon, *Electrochem. Commun.* 80 (2017) 33–38.
  - [71] S. Ratso, M. Käärrik, M. Kook, P. Paiste, J. Aruväli, S. Vlassov, V. Kisand, J. Leis, A.M. Kannan, K. Tammeveski, High performance catalysts based on Fe/N co-doped carbide-derived carbon and carbon nanotube composites for oxygen reduction reaction in acid media, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 12636–12648.
  - [72] N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid media, *Electrochem. Solid-*

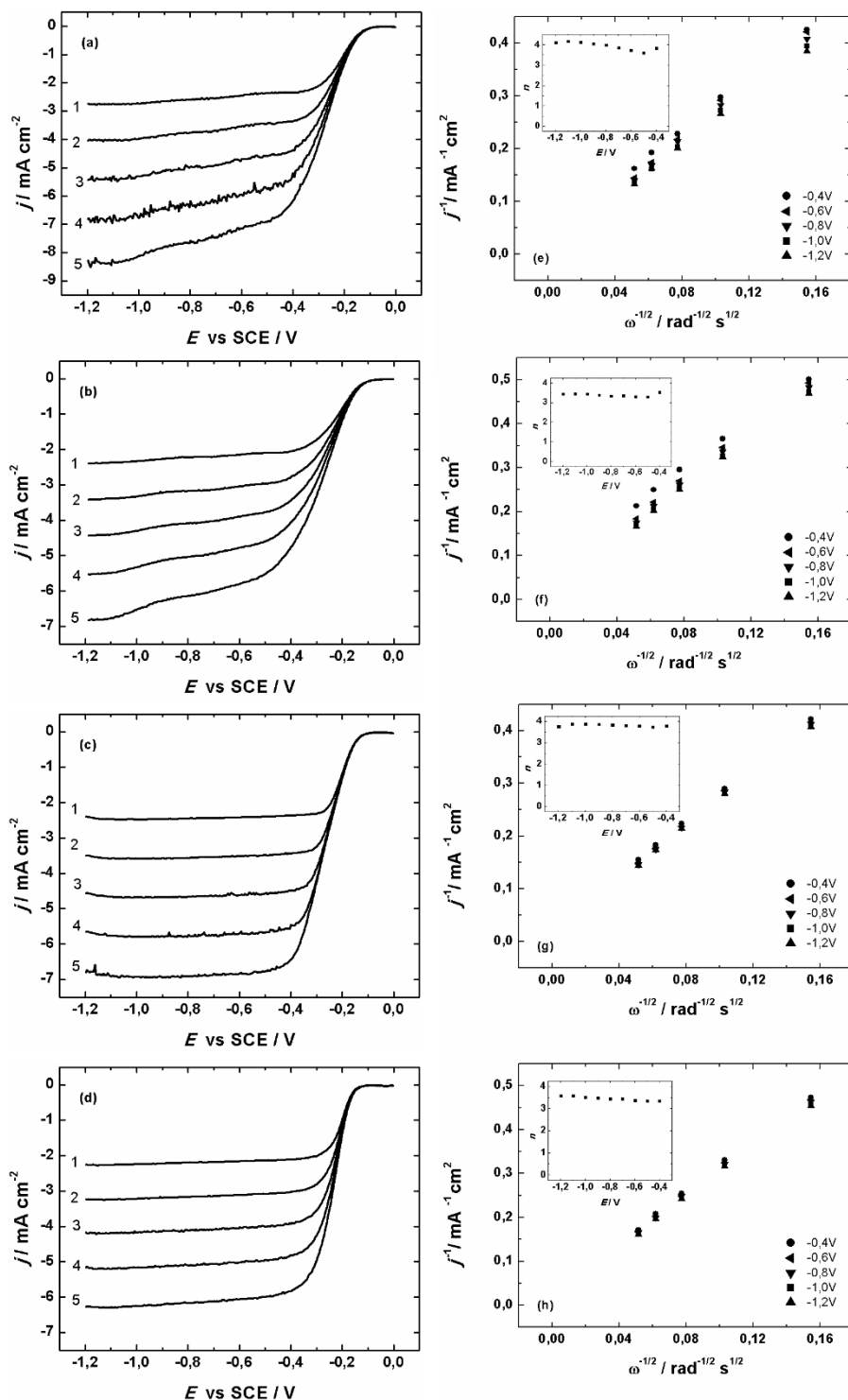
State Lett. 10 (2007) F18-F21.

- [73] I. Kruusenberg, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Hydrodynamic Deposition of carbon nanotubes onto HOPG: The reduction of oxygen on CNT/HOPG electrodes in alkaline solution, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) F31-F34.
- [74] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [75] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287–297.
- [76] G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J.-P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells?, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1379–1388.
- [77] F. Jaouen, F. Charretre, J.-P. Dodelet, Fe-based catalysts for oxygen reduction in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A689-A698.
- [78] J.H. Zagal, M.T.M. Koper, Reactivity descriptors for the activity of molecular  $MN_4$  catalysts for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 14510–14521.
- [79] E. Claude, T. Addou, J. Latour, P. Aldebert, A new method for electrochemical screening based on the rotating ring disc electrode and its application to oxygen reduction catalysts, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57–64.
- [80] L. Ding, X. Dai, R. Lin, H. Wang, J. Qiao, Electrochemical performance of carbon-supported Co-phthalocyanine modified with co-added metals ( $M = Fe, Co, Ni, V$ ) for oxygen reduction reaction, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F577–F584.
- [81] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on multi-walled carbon nanotube supported metal phthalocyanines and porphyrins in alkaline media, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 621–627.
- [82] R. Zhang, Y. Peng, Z. Li, K. Li, J. Ma, Y. Liao, L. Zheng, X. Zuo, D. Xia, Oxygen electroreduction on heat-treated multi-walled carbon nanotubes supported iron polyphthalocyanine in acid media, *Electrochim. Acta* 147 (2014) 343–351.
- [83] V. Goellner, V. Armel, A. Zitolo, E. Fonda, F. Jaouen, Degradation by hydrogen peroxide of metal-nitrogen-carbon catalysts for oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H403–H414.
- [84] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt, *Science* 332 (2011) 443–447.
- [85] C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, M. Abdel Salam, J.L. Gómez de la Fuente, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Effect of transition metal ( $M: Fe, Co$  or  $Mn$ ) for the oxygen reduction reaction with non-precious metal catalysts in acid medium, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5309–5318.
- [86] R. Chenitz, U.I. Kramm, M. Lefèvre, V. Glibin, G. Zhang, S. Sun, J.-P. Dodelet, A specific demetalation of  $Fe-N_4$  catalytic sites in the micropores of  $NC_{Ar} + NH_3$  is at the origin of the initial activity loss of the highly active  $Fe/N/C$  catalyst used for the reduction of oxygen in PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 365–382.

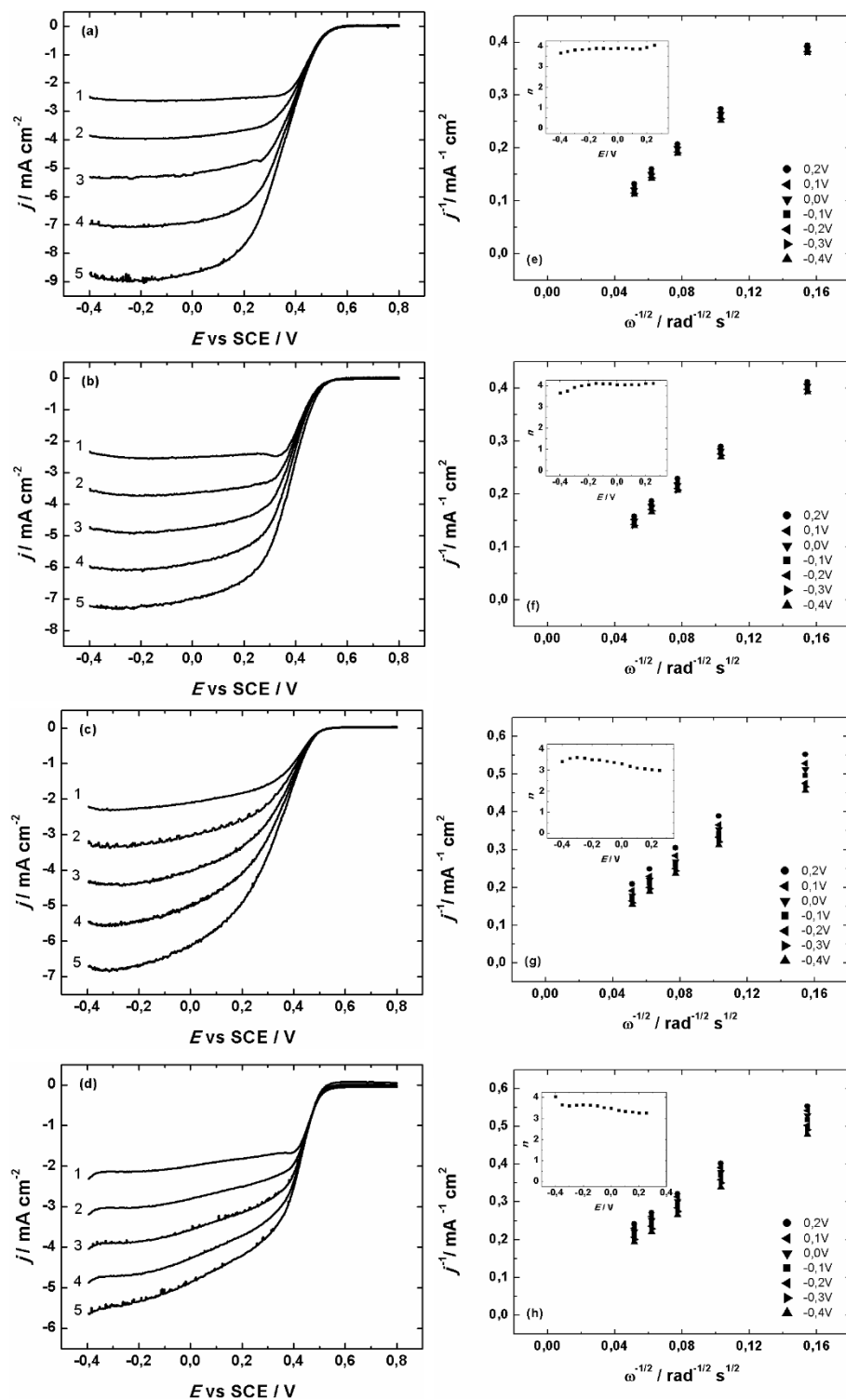
## LISAD



**Joonis L-1.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) TiCDC/CNT (1:1)/FePc, (b) TiCDC/CNT(3:1)/FePc, (c) TiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (d) TiCDC/CNT(3:1)/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\omega =$  (1) 400, (2) 900, (3) 1600, (4) 2500, (5) 3600 p min<sup>-1</sup>,  $\nu = 10$  mV s<sup>-1</sup>; (e) TiCDC/CNT (1:1)/FePc, (f) TiCDC/CNT(3:1)/FePc, (g) TiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (h) TiCDC/CNT(3:1)/CoPc hapniku redutseerumisele polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses potentsiaalidel -0,4, -0,6, -0,8, -1,0 ja -1,2 V. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arv  $n$  erinevatel potentsiaalidel

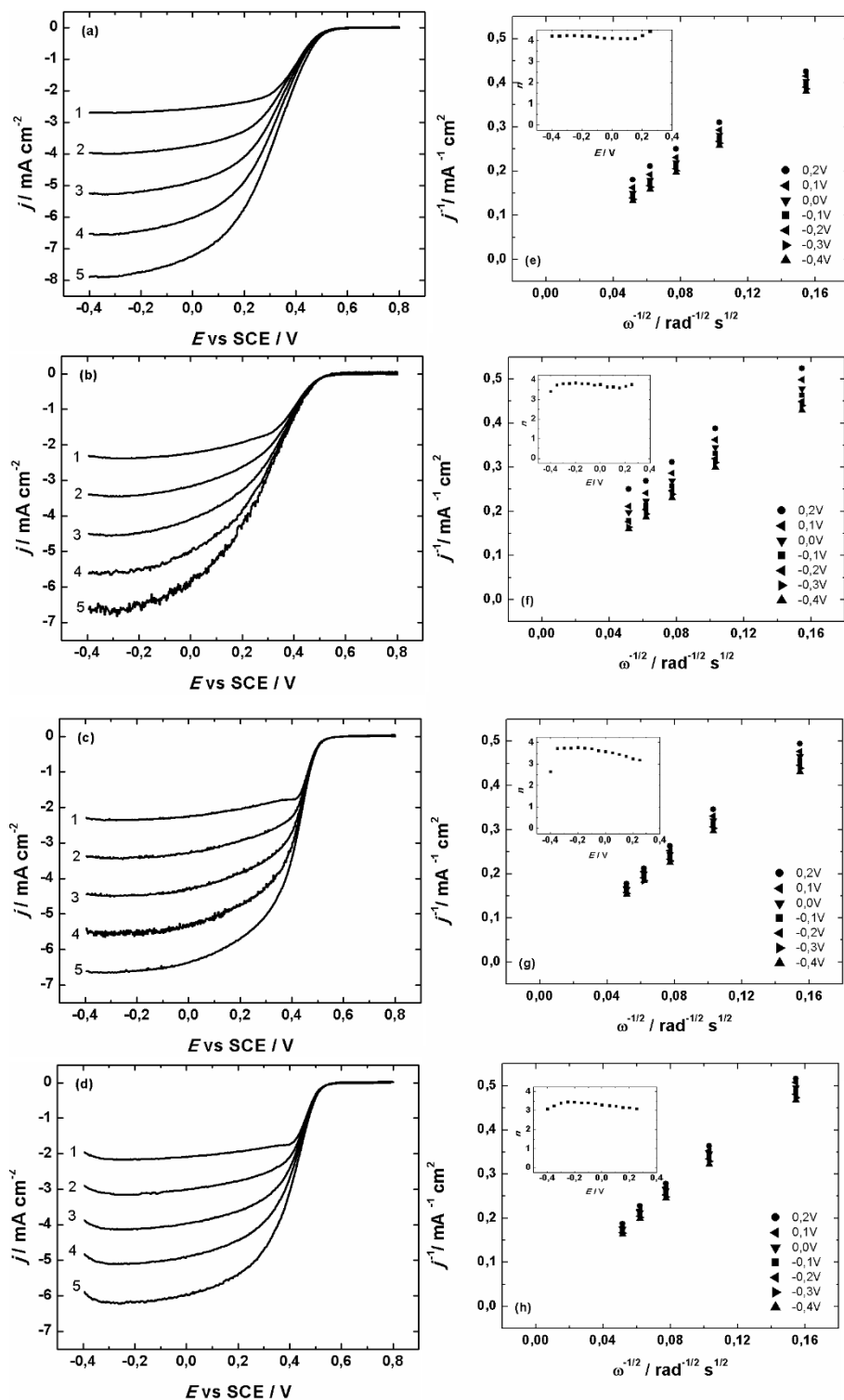


**Joonis L-2.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) SiCDC/CNT (1:1)/FePc, (b) SiCDC/CNT(3:1)/FePc, (c) SiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (d) SiCDC/CNT(3:1)/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\omega = (1) 400, (2) 900, (3) 1600, (4) 2500, (5) 3600 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (e) SiCDC/CNT (1:1)/FePc, (f) SiCDC/CNT(3:1)/FePc, (g) SiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (h) SiCDC/CNT(3:1)/CoPc hapniku redutseerumisele polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,1 M KOH lahuses potentsiaalidel -0,4, -0,6, -0,8, -1,0 ja -1,2 V. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arv  $n$  erinevatel potentsiaalidel



**Joonis L-3.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) TiCDC/CNT (1:1)/FePc, (b) TiCDC/CNT(3:1)/FePc, (c) TiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (d) TiCDC/CNT(3:1)/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses.  $\omega = (1) 400, (2) 900, (3) 1600, (4) 2500, (5) 3600 \text{ p min}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (e) TiCDC/CNT (1:1)/FePc, (f) TiCDC/CNT(3:1)/FePc, (g) TiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (h) TiCDC/CNT(3:1)/CoPc hapniku redutseerumisele polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses potentsiaalidel 0,2, 0,1, 0,0, -0,1, -0,2, -0,3, ja -0,4 V. Sisemistel joonistel on välja toodud üleminevate elektronide arv  $n$  erinevatel potentsiaalidel.





**Joonis L-4.** Hapniku elektrokeemilise redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) SiCDC/CNT (1:1)/FePc, (b) SiCDC/CNT(3:1)/FePc, (c) SiCDC/CNT(1:1)/CoPc ja (d) SiCDC/CNT(3:1)/CoPc materjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses.  $\omega = (1) 400, (2) 900, (3) 1600, (4) 2500, (5) 3600$  p min<sup>-1</sup>,  $\nu = 10$  mV s<sup>-1</sup>; (e) SiCDC/CNT (1:1)/FePc, (f) SiCDC/CNT(3:1)/FePc, (g) SiCDC/CNT(1:1)/CoPc, (h) SiCDC/CNT(3:1)/CoPc hapniku redutseerumisele polarisatsioonikõveratele vastavad Koutecky-Levichi sõltuvused 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses potentsiaalidel 0,2, 0,1, 0,0, -0,1, -0,2, -0,3, ja -0,4 V. Sisemistel joonistel on välja toodud ülevinevate elektronide arv  $n$  erinevatel potentsiaalidel.

## **TÄNUAVALDUS**

Täna oma juhendajaid Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit magistritöö suurepärase juhendamise eest. Lisaks täna veel Maido Merisalu SEM mõõtmiste teostamise eest, Maike Käärikut BET analüüsi teostamise eest, Päärn Paistet MP AES mõõtmiste teostamise eest, Mati Kooki ja Arvo Kikast XPS mõõtmiste eest ja Jaan Aruvälja XRD analüüsi eest. Lõpetuseks täna kõiki laborikaaslast hea töökeskkonna loomise eest.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Reio Praats

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose  
“Hapnik elektrokeemiline redutseerumine raud- või koobaltftalotsüaniiniga  
modifitseeritud komposiitmaterjalidel”

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg ja Kaido Tammeveski,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Reio Praats

**27.05.2019**